


Bound by
BROOKS (Oxford) Ltd

URNAL

FÜR

PRAKTISCHE

EMIE

ERAUSGEGEBEN

VON

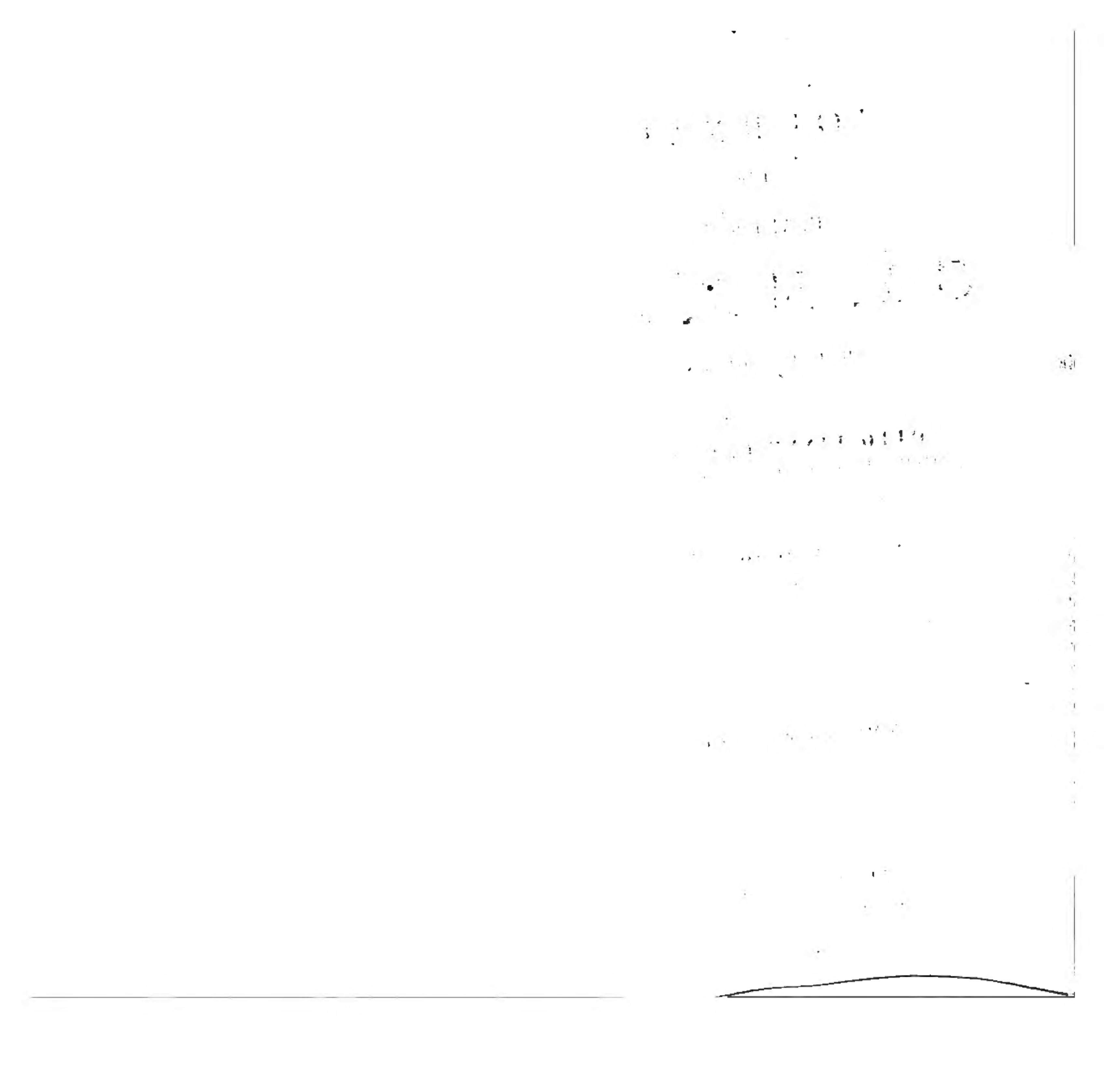
LINNÉ ERDMANN,
HEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

TAV WERTHER,
EMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1868.
ERSTER BAND.

EIPZIG, 1868.
N JOHANN AMBROSIUS BARTH.



Seite
. . 254
. 255
des
. 256

Von
. . 257
Prof.
. . 273
Salze.
. . 278
Von
. . . . 289
Von Dr.
. 305
n Inhalts.

rschiedener
. 308
n Stelle der
ken . . . 311
um Verplatt-
ergl. . . . 311
che zur An-
rfiche vorzu-
. 312
inde (Seifen-
. 313
kern reinen
. 314
wenn diese
rden, auf
. . . . 314
der Fu-

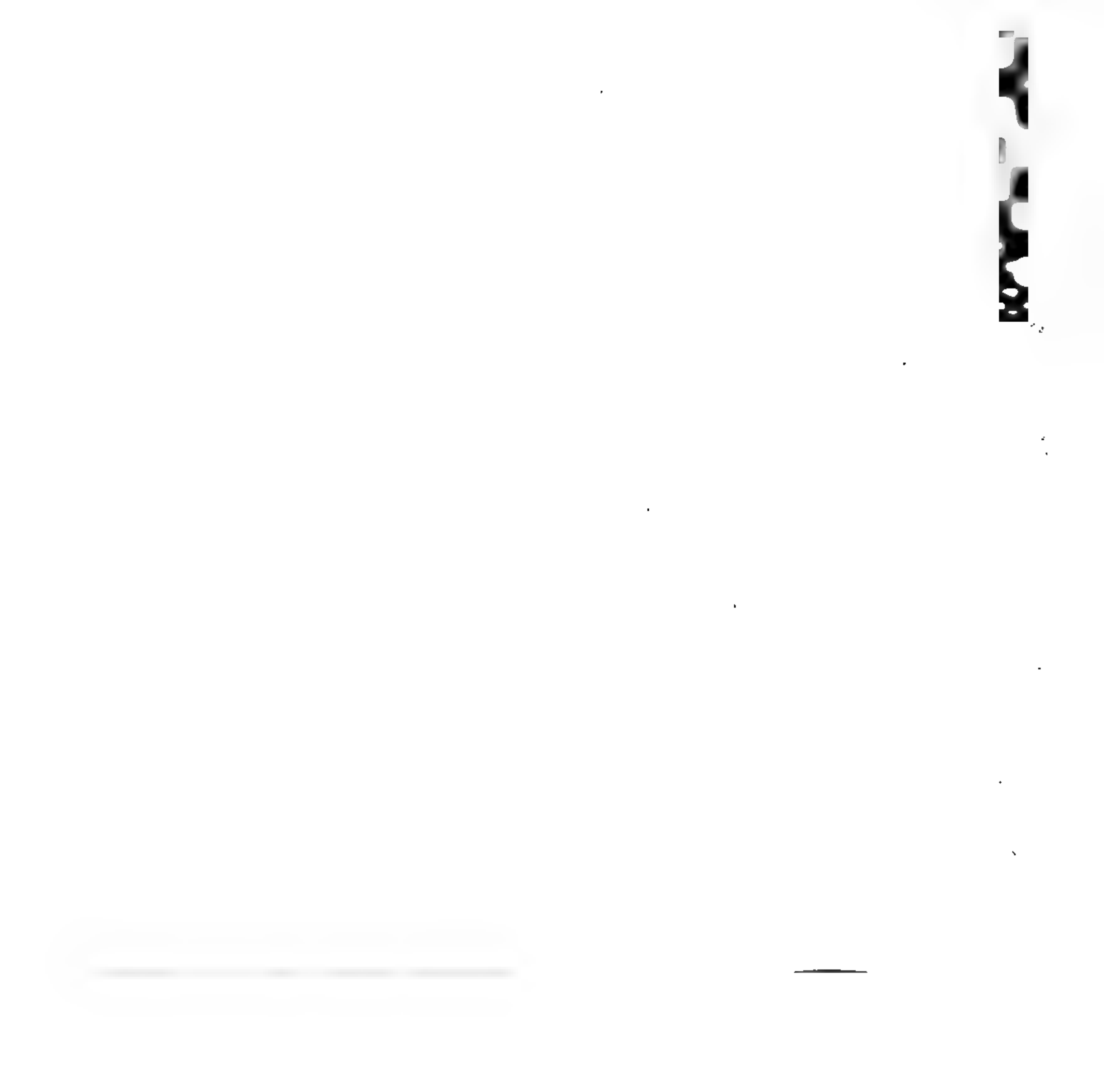
Seite

Prof. Dr. R. Fre-
. . . . 425

uure Salze 444
. . . . 445
Surrogate 446
rate des Orcins . 447
t im Wolfram . . 448

und verschiedener
r- Von Dr. W. L.
. . . . 449
tapectinsäure aus
. . . . 458
Gallussäure. Von
. . . . 464
Von Prof. Dr.

schaft der Seide . 471
. . . . 472
seiften, neutralen
. . . . 473
. . . . 474
. . . . 478
. . . . 479
s Paraffins und
. . . . 479
hs Gallussäure
. . . . 485
e zur Bestim-
säure in natür-
. . . . 489
akprobe von
. . . . 494



it
ge
re
er
er
ch
eit

mit
er
g.
),2
80
le

r
e
g
er
te

n
e-

ge.
on
d

a
a

anderen optisch activen Substanzen, namentlich Invertzucker, enthält. Da diess bei den Rohzuckern der Fall sein kann, so wurden die Bestimmungen stets durch das Clerget'sche Inversionsverfahren controlirt. Man erwärmte 50 C.C. der auf obige Weise dargestellten Lösung in einem Kölbchen mit 5 C.C. rauchender Salzsäure 10 Minuten lang im Wasserbade auf 65 bis 70°, und kühlte sodann ab. Es war hierdurch sämmtlicher Rohrzucker in Invertzucker umgewandelt worden, und man ermittelte nun das Drehungsvermögen der Flüssigkeit, welches jetzt stets negativ war, in einem Rohre, dessen Länge, um den Einfluss der Verdünnung mit Salzsäure aufzuheben, 220 Mm. betrug. Die Temperatur während der Beobachtung wurde durch ein in die Röhre eingesenktes Thermometer bestimmt.

Diese Methode stützt sich bekanntlich darauf, dass von den verschiedenen optisch wirksamen Substanzen, welche in der Lösung vorhanden sein können, nur allein der rechtsdrehende Rohrzucker durch die Salzsäure eine Umwandlung erfährt. Man kann nun aus den beobachteten Drehungen vor und nach der Inversion den Rohrzuckergehalt auf folgende Weise berechnen:

Nach den Versuchen von Clerget zeigt eine Lösung von 16,35 Grm. reinen Zuckers zu 100 C.C., welche also am Soleil'schen Sacharimeter bei der directen Polarisation +100° ablenkt, nach der Inversion, wenn die Beobachtung bei der Temperatur 0° gemacht würde, eine Drehung von 44° nach links, es hat also im Ganzen eine Drehungs-Verminderung von 144° stattgefunden. Die Links-Ablenkung einer Invertzuckerlösung zeigt sich aber in bedeutendem Grade von der Temperatur abhängig, und zwar soll dieselbe bei der obigen Flüssigkeit für eine Temperaturerhöhung von je 1° C. um stets 0,5 Theilstriche der Soleil'schen Scale kleiner werden, sie wird also bei $T^{\circ} = 144 - \frac{1}{2}T$ sein. Bedeutet nun S die Summe der Sacharimeter-Ablesungen vor und nach der Inversion, oder also die durch das Invertiren bewirkte Ablenkungs-Verminderung der ursprünglichen Flüssigkeit, so hat man, wenn ferner T die Temperatur, welche die invertirte Lösung bei ihrer Beobachtung besitzt, und R

den gesuchten Procentgehalt an Rohrzucker bedeutet, die Proportion:

$$144 - \frac{1}{2}T : 100 = S : R$$
$$\text{oder } 288 - T : 200 = S : R$$

woraus:

$$R = \frac{200\ S}{288 - T}.$$

Mit Hülfe dieser Formel ist die bekannte Tabelle von Clerget zur Bestimmung des Rohrzucker-Gehalts mittelst der Inversions-Methode berechnet.

Zur Prüfung des Verfahrens wurden folgende Versuche angestellt:

1) Eine Lösung von 13,024 Grm. reinen Melis zu 100 C.C. gab am Soleil'schen Apparat

vor der Inversion + 79,6° entsprechend 13,0146 Grm. Zucker oder 99,9 p.C.,

nach der Inversion — 26,9 bei 20°

S = 106,5

$$\frac{200.\ 106{,}5}{288 - 20} = 79{,}5^{\circ}$$

entsprechend 12,9983 Grm. Zucker oder 99,8 p.C.

Differenz 0,0163 Grm. Zucker oder 0,1 p.C.

2) Ein Gemenge von Rohrzucker und Invertzucker stellte man auf folgende Weise dar: Von einer Lösung, welche 16,35 Grm. trockene Raffinade in 100 C.C. enthielt, wurden 10 C.C. mittelst einer Pipette abgemessen und mit Salzsäure invertirt, wobei die in denselben enthaltenen 1,635 Grm. Rohrzucker in 1,721 Grm. Invertzucker übergingen. Zu dieser Lösung setzte man, nachdem sie mit kohlensaurem Natron neutralisirt worden war, 16,35 Grm. reinen Rohrzucker (Raffinade) zu, und verdünnte auf 100 C.C. Diese Flüssigkeit hätte ohne die Gegenwart von Invertzucker die Drehung 100° zeigen müssen, sie gab indess

bei der directen Polarisation + 97,1

nach der Inversion — 37,5

S = 134,6 entsprechend 99,70 p.C. Rohrzucker.

nicht
höher
rtiren
irecte
rück-
nach

p.C.

hr-
ben
nd
bis
be-
en
hs-
ten
len

er
m.
ch

at
i
t

Meter
Beob-
Gas-
eines
urde,
chen
ein-
ule

ie
ets

und
wöhn-
on der
30 Grm.
oder es
eil'sche

Drehung
lung des
ration C
1 Liter

nge der
ist von
er Ver-
den *).
stätigt
estge-
elöst,

eine Flüssigkeit geben, welche in einem 200 Mm. Rohr beobachtet, dasselbe Drehungsvermögen zeigt, wie eine Quarzplatte von 1 Mm. Dicke. Da nach den übereinstimmenden Messungen von Broch*) und Stefan**) eine solche Platte das Licht von der Brechbarkeit der Linie D um den Winkel von 21,67° dreht, so berechnet sich nämlich aus der obigen Angabe die Constante der Wild'schen Formel mit Zugrundelegung der von ihm gewählten Einheit zu

$$\frac{10^5 . 2 . 0,1635}{21,67} = 1509,0,$$

welche Zahl mit der von Wild gefundenen fast völlig übereinstimmt.

Zur raschen Berechnung von C sind von Wild Tabellen ausgeführt***). — Wendet man ein Rohr von 200 Mm. Länge an, so ist $C = 7,528\,\alpha$.

Will man mittelst des Wild'schen Apparats Zuckerlösungen untersuchen, welche mit Salzsäure invertirt worden waren, so ist es für die Rechnung am bequemsten, die abgelesenen Drehungswinkel in Grade der Soleil'schen Scala umzusetzen, und sodann die Tabellen von Clerget anzuwenden. Bestimmt man aus der Formel $C = 1505,6 \frac{\alpha}{L}$ den Drehungswinkel, welchen eine Lösung von 16,35 Grm. Zucker zu 100 C.C. bei Anwendung eines 200 Mm. Rohrs im Wild'schen Sacharimeter zeigen muss, so ergiebt sich $\alpha = 21,7189$. Dieselbe Lösung bewirkt aber am Apparate von Soleil eine Ablenkung von 100°. Es ist also:

$$1° \text{ Wild} = \frac{100}{21,7189} = 4,6043° \text{ Soleil}$$

oder umgekehrt

$$1° \text{ Soleil} = 0,217189° \text{ Wild}.$$

Zur Verwandlung Wild'scher Grade in solche der Scala von Ventzke dienen die Zahlen:

$$1° \text{ Wild} = 2,89005° \text{ Ventzke}$$
$$1° \text{ Ventzke} = 0,346015° \text{ Wild}.$$

*) Dove u. Moser. Repertorium d. Physik 7, 113.

**) Pogg. Ann. 122, 634.

***) A. a. Orten.

Der mittlere Ablesungsfehler des benutzten Instruments ergab sich zu ± 0,03°, welcher Werth nicht selten auf 0,02 herunterging, bei ermüdetem Auge indess bis zu 0,1 sich erhöhen konnte. Nachstehend ist beispielsweise eine Beobachtungsreihe mitgetheilt, zu welcher der Rohzucker No. 22 diente. Die Lösung enthielt 26,05 Grm. in 100 C.C., und wurde im 200 Mm.-Rohr geprüft. Die Quadranten I und III waren diejenigen, welche die schärfern Einstellungen gestatteten. L. R. bedeutet leere Röhre, V. R. volle Röhre. Zur Berechnung des Zuckers mussten die gefundenen Ablenkungen um $^1/_{10}$ vermehrt werden, da die Flüssigkeit behufs Klärung mit $^1/_{10}$ Volum Bleiessig versetzt worden war.

Quadrant		Mittel der Ablesungen	Ablenkung	Zucker in 100 C.C. Grammen	Procent reiner Zucker im Rohzucker
I	L. R. V. R.	90,69° ± 0,01 61,51° ± 0,03	29,18°	24,1634	92,76
II	L. R. V. R.	180,51° ± 0,03 151,49° ± 0,05	29,02°	24,0309	92,25
III	L. R. V. R.	270,56° ± 0,04 241,42° ± 0,02	29,14°	24,1303	92,63
IV	L. R. V. R.	360,79° ± 0,11 331,52° ± 0,04	29,27°	24,2379	93,04
		Mittel	29,15°	24,1385	92,66

Ermittelung der Fehlergrenzen der optischen Sacharimeter.

Die Genauigkeit, deren die mittelst des Polarisations Apparates ausgeführten Zuckerbestimmungen fähig sinc hängt von verschiedenen Umständen ab, die theils durch da Instrument selbst bedingt sind, theils ausserhalb desselbe liegen. Was zunächst die letzteren betrifft, so bestehen die selben hauptsächlich in der Sorgfalt, womit die behufs Dar stellung der Zuckerlösung nöthigen Wägungen und Volum Messungen ausgeführt werden. Man überzeugt sich inde leicht, dass von dieser Seite nur höchst geringe Fehler au treten können. Eine einfache Rechnung zeigt nämlich, das wenn bei der Wägung selbst ein Fehler von ± 0,01 Grm. g macht wird, diess beim Soleil'schen Apparate eine Einste

· bezogen, so sind nachstehend behufs richtiger Ver-
ung die sämmtlichen Einstellungsfehler auf Grade der
theilung umgerechnet. Die Rechnung stützt sich darauf,
beim Soleil'schen Apparate 100, beim Ventzke'schen
Scalentheile einer Quarzplatte von 1 Mm. Dicke ent-
nen, und eine solche das mittlere gelbe Licht um unge-
25° dreht. Für jedes Sacharimeter ist ein kleinster,
rer und grösster Einstellungsfehler zu Grunde gelegt,
n der Tabelle die denselben entsprechenden Zucker-
itäten beigefügt. Die Berechnung der letzten Columne
ch für das Wild'sche Instrument unter der Annahme
Lösungen von ungefähr 20 Grm. Zucker in 100 C.C. im
m.-Rohr beobachtet werden.

rimeter on	Einstellungsfehler in Scalentheilen	Einstellungsfehler in Graden der Kreistheilung	Entsprechende Menge von Grammen Zucker in 100 C.C. Lösung	Procente Zucker in der abgewogenen Substanz
eil	± 0,2	0,05	0,0327	0,2
	± 0,4	0,10	0,0654	0,4
	± 0,8	0,20	0,1308	0,8
zke	± 0,2	0,08	0,0521	0,2
	± 0,4	0,16	0,1042	0,4
	± 0,8	0,32	0,2084	0,8
ld		± 0,02	0,0151	0,08
		± 0,04	0,0301	0,15
		± 0,10	0,0753	0,38

Aus dieser Tabelle zeigt sich demnach, dass das Wild'sche
imeter die grösste Genauigkeit gewährte, dass hierauf
oleil'sche und zuletzt das Ventzke'sche folgt. Als ei
g des Wild'schen Instruments kann noch besonders e
t werden, dass bei demselben die Genauigkeit bei Beob
ng gefärbter Lösungen nicht in so raschem Maasse ab
t, wie bei den beiden andern Apparaten.

Das Resultat einer sacharimetrischen Bestimmung wird
verständlich um so genauer ausfallen, je grösser die Zahl
blesungen ist, die zum Ziehen des Mittels dienen.

Die nachstehende Beobachtungsreihe, zu welcher ein
zke'sches Sacharimeter von J. G. Greiner in Berl
eine Zuckerlösung von mittlerer Concentration diente, i

prüft, wobei man so viele Beobachtungen anstellte, dass das Resultat auf 0,2 bis 0,3 p.C. des Zuckergehalts der Trockensubstanz sicher war. Es ergaben sich folgende Zahlen:

	Lösung 1.	2.	3.
Soleil . .	99,97	99,90	99,66
Ventzke .	99,90	99,92	99,81
Wild . . .	100,12	100,16	99,90
Mittel	100,00	99,99	99,80
	± 0,11	± 0,13	± 0,11

Der durch die Verschiedenheit der Apparate hervorgebrachte Fehler kann also zu

± 0,12 p.C. Zucker

festgestellt werden.

c) *Bestimmung des persönlichen Fehlers.*

Wenn mehrere Beobachter den nämlichen Soleil'schen (oder Ventzke'schen) Apparat gebrauchen, so lässt sich meist die Erscheinung wahrnehmen, dass zwischen den Ablesungen derselben constant kleine Unterschiede auftreten. Um diese bestimmt zu erkennen, sind selbstverständlich eine grössere Anzahl von Einstellungen vorzunehmen und daraus die Mittel zu ziehen. Aus solchen Versuchsreihen zeigt sich dann, dass erstens die Einstellungsfehler für verschiedene Augen ungleich gross sind, und zweitens tritt die erwähnte individuelle Verschiedenheit zu Tage, indem jedes Auge die Gleichfarbigkeit der beiden Bildhälften constant an einer etwas andern Stelle der Scala auffindet. Um diese Abweichungen näher zu prüfen, wurden die nachfolgenden Beobachtungen angestellt, bei welchen die Herren Dr. Bettendorff, Chemiker Kempf, Dr. Tollens und Professor Wüllner die Güte hatten mitzuwirken. Es diente zu denselben ein Ventzke-Soleil'sches Sacharimeter von J. G. Greiner in Berlin. Die Einstellungen geschahen stets auf die Uebergangsfarbe.

Zu der ersten Versuchsreihe wurde eine Zuckerlösung angewandt, welche in 100 C.C. 22,869 Grm. reinen Melis enthielt. Die angegebenen Ablesungen an der Wasserröhre und Zuckerröhre (200 Mm.) sind die Mittel aus 3 Reihen von je 5 hintereinander angestellten Beobachtungen.

Aus den beiden vorstehenden Tabellen ergiebt sich, dass die Einstellungen, welche verschiedene Beobachter am Ventzke'schen Sacharimeter erhalten, vom Mittel um ± 0,5 Theilstriche abweichen können. Dieser Fehler bleibt an allen Stellen der Scala derselbe, da die zu beobachtende Farbenerscheinung immer die nämliche ist, und wenn daher für jedes Auge der Nullpunkt der Scala bestimmt wird, wie diess bei Versuchsreihe 1 geschah, so müssen die Ablenkungen der Zuckerlösung übereinstimmend gefunden werden. Die Tabelle 1 ergiebt indess noch eine Abweichung von ± 0,3, die zum Theil durch die gewöhnlichen Einstellungsfehler bedingt sein kann. Wird der Nullpunkt ausser Acht gelassen, so beträgt die durch verschiedene Beobachter bedingte Differenz in der Zuckerbestimmung 0,5 Theilstriche oder bei Anwendung von Normallösungen 0,5 p.C. der Trockensubstanz. Bei einer verdünntern Flüssigkeit, wie sie bei Versuch 2 angewandt wurde, ist der Einfluss dieses Fehlers auf die Berechnung des Zuckergehalts natürlich noch grösser, er beträg hier 0,88 p.C.

Die obigen Versuche zeigen ferner, dass eine bestimmt individuelle Verschiedenheit des Auges in Bezug auf di Gleichstellung der Farbe stattfindet. Ordnet man die 5 Be obachter nach den erhaltenen directen Ablesungen, so ergebe sich nachstehende Reihenfolgen, welche fast gänzlich übe einstimmen.

Versuch		Kleinste				grösste Einstellung.
1.	Wasser	W.	B.	K.	T.	L.
	Zucker	W.	B.	K.	L.	T.
2.	Zucker	B.	W.	K.	T.	L.

Bei dem Wild'schen Polarimeter war es wahrscheinlic dass die persönlichen Fehler sehr zurücktreten, da hier d Auge nicht die Vergleichung von Farbentönen, sondern n das Verschwinden der schwarzen Interferenzstreifen auf gleic mässig gefärbtem Felde und das Einstellen des hellen Flec auf das Fadenkreuz zu beobachten hat. Die folgende Ve suchsreihe zeigt, dass dieses Instrument in der That eine b deutend grössere Uebereinstimmung der Ablesungen verschi dener Beobachter liefert als das Soleil und Ventzke'sc

nn daher beim Wild'schen Apparat kaum die Rede sein, sonders da auch die Reihenfolge der Beobachter, geordnet ch zunehmender Winkelablesung, keine Uebereinstimmung igt. Man hatte nämlich

Röhre mit Wasser W. K. L. T. B.
Röhre mit Zucker B. W. T. D. K.

Die nachstehende *Tabelle* I enthält nun die *Resultate der larisationen sämmtlicher Rüben-Rohzucker*, welche zu den ffinirungs-Versuchen dienten. In Bezug auf dieselbe ist h Folgendes zu bemerken:

1) Zu den Bestimmungen mittelst der verschiedenen harimeter wurde in der Regel für jedes Instrument eine ndere Quantität des Rohzuckers abgewogen; die sich enden Differenzen in den Resultaten schliessen daher eine etwaige Ungleichheit der Substanz ein. Die aus chiedenen Theilen des Fasses entnommenen und gut gechten Proben waren in 2 Pfd.-Flaschen befindlich, und diesen wurde die abzuwiegende Substanz aus der Mitte höpft. Bei längerem Stehen der Flaschen und zeitweiligem ıen derselben konnte der Zucker an der Oberfläche Wasverlieren, während umgekehrt in den untern Partien sich chtigkeit ansammelte, wie das Aussehen der Masse zu nnen gab. Dass ein mehrwöchentliches Lagern der chen in der That eine Verschiedenheit im Zuckergehalt aus denselben entnommenen Proben bedingt, zeigt ein uch, welcher mit dem Rohzucker No. 5 angestellt wurde. erhielt:

a) Probe oben aus der Flasche 94,0 p.C. Zucker
b) Probe aus der Mitte 93,8 „ „
c) Probe unten aus der Flasche 93,7 „ „

Hierdurch würde sich der mögliche Fehler der Probe zu bis 0,3 p.C. ergeben.

2) Die Polarisationen sind ausser von mir noch von rn Ingenieur Lotman aus Amsterdam vorgenommen den. In den meisten Fällen fielen die Resultate sehr n übereinstimmend aus, und es liefert daher die Tabelle n Beweis, dass die oben ermittelten verschiedenen Fehler welchen die sacharimetrischen Bestimmungen behaftet

Tab

Polarisationen sä

Nummer des Rohzuckers	Sacharimeter von Wild (Landolt)	Sacharimeter von Ventzke (Landolt)	Sacharimeter von S (Landolt) Direct	(Landolt) Invertirt	(Lotman) Direct	(Lotman) Inve
1.		94,5	95,7	95,0	95,2	95
2.		93,4	92,8	93,0	93,0	93
3.	94,9	94,5			93,0	93
4.	93,5	92,4	93,3	93,0	92,0	92
5.	94,7	94,0			95,0	9
6.	93,9	92,3	93,0	93,1	93,5	93
7.	92,9	92,1	91,9	91,8	91,8	9
8.	93,9	93,7	93,0	93,4	93,7	9
9.		93,5	93,7	93,6	93,6	9
10.		91,9	92,0	92,0	92,0	9
11.	93,6	92,1			93,5	9
12.	94,4	93,9	93,9	93,9	93,7	9
13.	91,9	91,8	91,8	92,1	92,0	9
14.	93,1	92,1	92,7	92,0	90,5	9
15.		92,5	93,3	92,0	94,0	9
16.		91,8			91,2	9
17.	92,9	92,5			92,8	9
18.	94,3	93,5			94,0	9
19.		92,7	92,7	92,7	92,5	9
20.	93,4	92,9	93,2	93,0	93,0	9
21.	93,9	93,6	93,4		93,5	9
22.	92,6	90,5	90,9	90,0	93,0	9
23.	90,3	90,4			91,0	9
24.		92,2			93,3	9
25.		92,1			92,0	9
26.	90,5	90,6	90,6	90,0	91,0	9
27.		91,0	91,8	92,0	90,6	9
28.		91,5	92,5	92,5	92,0	
29.	90,7	89,4	90,3	89,4	89,0	
30.		91,7	91,3	91,9	91,0	
31.	91,0	89,7	90,3	89,2	90,5	
32.		89,3	89,4	88,9	89,5	
33.		86,6	86,8	86,9	86,7	

*) In Betreff der Marken der Zucker müssen wir auf das

Zeit etwas abnahmen, doch sind
zahl der Fälle innerhalb des oben
fehlers von 1 p.C. Eine Verminde-
nnte hervorgebracht werden ent-
Wasser oder durch theilweise Um-
n Invertzucker. Die in der Tabelle
, dass eine solche Veränderung
n ungefähr einem halben Jahre
deutendem Grade vor sich geht.
weiter eine Reihe von Versuchen
durch Titriren mittelst Fehling'-
C. derselben entsprachen 0,05 Grm.
m. Rohrzucker), wobei als zweck-
um Erkennen der Vollendung der
r Flüssigkeit auf einer Porcellan-
n angesäuerter Ferrocyankalium-
gen. An der Berührungsstelle ent-
oxyd zugegen ist, eine feine braune
Rohrzuckerlösungen geschah durch
men mit 1/10 Volum starker Salz-
us der Vergleichung des Titerver-
n ergab sich folgendes:
m Zuckergehalt verdünnter Lösun-
die Polarisation, indem der mög-
03 Grm. Zucker im Liter entspricht,
m günstigsten Falle die Genauig-
n, blos 0,15 Grm. beträgt. Wenn
lt, sehr schwache Zuckerlösungen
säfte, diabetischem Harn u. dergl.,
ziehen sein. Will man jedoch mit
Flüssigkeit feste Substanzen, z. B.
nan genöthigt, sehr verdünnte Lö-
en, und in diesem Falle haben die
nenden Fehler einen grossen Ein-
es Zuckergehalts der Trockensub-
durch Anwendung einer grössern
0 C.C. diese Fehler vermindern,
ngen unzweifelhaft die Polarisa-

satz von concentrirter Schwefelsäure vor, wodurch die Verennung rascher von statten geht. Hierbei bleiben als Rückund schwefelsaure Salze, und man erhält den Aschengehalt ungefähr $^1/_{10}$ höher als nach der ersten Methode. Da das quivalent der Schwefelsäure mit dem der organischen uren schon mehr übereinstimmt als das der Kohlensäure, werden die nach dem Scheibler'schen Verfahren erhalte Zahlen den wirklichen Werthen etwas näher stehen, allein wahren Salzgehalt geben dieselben selbstverständlich nfalls nicht an und sind daher wieder nur zu relativen rgleichungen brauchbar.

Eine in der Praxis anwendbare Methode zur unmittelen Bestimmung der organischen Salze in den Rohzuckern, assen u. s. w. lässt sich kaum ausfindig machen, dagegen es möglich, folgenden indirecten Weg einzuschlagen. Wie schon oben bemerkt, enthalten die organischen e fast sämmtlich Kali, verbunden mit Oxalsäure, Aepfelre u. s. w. Diese Säuren lassen sich sämmtlich mit Bleig ausfällen, und zersetzt man den Niederschlag mit Schwewasserstoff, so enthält das Filtrat die freien Säuren, die, n sie mit Kali neutralisirt werden, die Salze des Rohters ziemlich genau darstellen. Bestimmt man durch ge Versuche, wie viel kohlensaures Kali eine bestimmte richtsmenge der eingedampften Masse beim Veraschen erlässt, so wird man mit Hilfe dieser Zahl umgekehrt aus Glührückstand eines Zuckers dessen Gehalt an orgachen Salzen berechnen können.

Zur Ausführung dieses Versuchs wurde nicht unmittel Rohzucker, sondern des grössern Salzgehalts wegen ein demselben dargestellter Syrup benutzt, und 2 Pfund davon Arbeit genommen. Den Niederschlag mit Bleiessig behandelte man selbstverständlich so lange mit Wasser, bis jede ur von Zucker aus demselben entfernt war. Die nach der setzung mit Schwefelwasserstoff erhaltene saure Flüssigt wurde genau mit Kalilauge neutralisirt, zum Theil eindampft, und über Knochenkohle, die vorher mit Salzsäure gezogen worden war, filtrirt. Nach dem vollständigen rdunsten auf dem Wasserbade blieb ein schwach gelblich

Bestimmt man, wie diess bei den untersuchten Zuckern geschah, den Aschengehalt durch einfaches Glühen im ...en Platintiegel bis zum vollständigen Verschwinden der ...e, so kann in Folge des langen Erhitzens ein Theil des ...andenen kohlensauren Kalis sich verflüchtigen. Dass in der That der Fall ist, zeigt sich daraus, dass eine ...sen'sche Gasflamme in den vom Tiegel aufsteigenden ...en Luftstrom gehalten, eine intensiv violette Kalifärbung ...nmt. Um die Grösse des hierdurch entstehenden Fehlers ...mitteln und denselben corrigiren zu können, wurde der ...chtsverlust, welchen der Salzrückstand bei verschieden ...m Glühen erleiden kann, durch einige besondere Ver... ermittelt, welche die nachstehenden Resultate ergeben :

...) 1,4798 Grm. Rohzucker No. 33 wurden im Platintiegel ...inem Bunsen'schen Brenner bei möglichst schwacher ...itze eingeäschert, was in 35 Minuten geschehen war. ...ückstand wurde sodann wiederholt geglüht und gewogen.

		Verflüchtigung
...cht des Rückstands nach dem ...äschern	0,0347 Grm.	
		0,0012 Grm.
¹/₄stündigem weitern Glühen	0,0335 „	
		0,0010 „
„ „ „	0,0325 „	
		0,0010 „
„ „ „	0,0315 „	

...) 3,0090 Grm. desselben Rohzuckers liessen sich in Zeit ...5 Minuten vollständig verbrennen. Die Asche wurde ...n weiter geglüht.

		Verflüchtigung
...cht der ursprünglichen Asche	0,0695 Grm.	
		0,0025 Grm.
¹/₄stündigem weitern Glühen	0,0670 „	
		0,0028 „
„ „ „	0,0642 „	
		0,0027 „
„ „ „	0,0615 „	
		0,0020 „
„ „ „	0,0595 „	
		0,0020 „
„ „ „	0,0575 „	
		0,0045 „
„ „ „	0,0530 „	
		0,0080 „
„ „ „	0,0450 „	
		0,0060 „
„ „ „	0,0390 „	

3) 2,946 Grm. Rohzucker (No. 20) hinterliessen:

Bestimmt man, wie diess bei den untersuchten Zuckern stets geschah, den Aschengehalt durch einfaches Glühen im offenen Platintiegel bis zum vollständigen Verschwinden der Kohle, so kann in Folge des langen Erhitzens ein Theil des entstandenen kohlensauren Kalis sich verflüchtigen. Dass diess in der That der Fall ist, zeigt sich daraus, dass eine Bunsen'sche Gasflamme in den vom Tiegel aufsteigenden heissen Luftstrom gehalten, eine intensiv violette Kalifärbung annimmt. Um die Grösse des hierdurch entstehenden Fehlers zu ermitteln und denselben corrigiren zu können, wurde der Gewichtsverlust, welchen der Salzrückstand bei verschieden langem Glühen erleiden kann, durch einige besondere Versuche ermittelt, welche die nachstehenden Resultate ergeben haben:

1) 1,4798 Grm. Rohzucker No. 33 wurden im Platintiegel über einem Bunsen'schen Brenner bei möglichst schwacher Glühhitze eingeäschert, was in 35 Minuten geschehen war. Der Rückstand wurde sodann wiederholt geglüht und gewogen.

		Verflüchtigung
Gewicht des Rückstands nach dem Einäschern	0,0347 Grm.	
Nach ¼stündigem weitern Glühen	0,0335 „	0,0012 Grm.
„ „ „ „	0,0325 „	0,0010 „
„ „ „ „	0,0315 „	0,0010 „

2) 3,0090 Grm. desselben Rohzuckers liessen sich in Zeit von 45 Minuten vollständig verbrennen. Die Asche wurde sodann weiter geglüht.

		Verflüchtigung
Gewicht der ursprünglichen Asche	0,0695 Grm.	
Nach ¼stündigem weitern Glühen	0,0670 „	0,0025 Grm.
„ „ „ „	0,0642 „	0,0028 „
„ „ „ „	0,0615 „	0,0027 „
„ „ „ „	0,0595 „	0,0020 „
„ „ „ „	0,0575 „	0,0020 „
„ „ „ „	0,0530 „	0,0045 „
„ „ „ „	0,0450 „	0,0080 „
„ „ „ „	0,0390 „	0,0060 „

3) 2,946 Grm. Rohzucker (No. 20) hinterliessen:

der im Rohzucker vorhandenen *organischen Salze* zu berechnen, waren die *erhaltenen Zahlen einfach zu verdoppeln* *).

Diese Rechnung liess sich ohne Bedenken bei sämmtlichen Rohzuckern vornehmen, da die Asche stets fast ganz aus kohlensaurem Kali bestand. Unlösliche unorganische Bestandtheile (Sand), welche das Gewicht des Glührückstands vermehrt hätten, waren nur bei dem Rohzucker No. 27 in bestimmbarer Menge vorhanden. Sie betrug hier 1 p.C. und wurde bei der Berechnung der organischen Salze in Abzug gebracht.

Zur Bestimmung des durch die mögliche Verschiedenheit der Proben entstehenden Fehlers wurde der Zucker No. 5 wiederholt auf seinen Salzgehalt untersucht. Man erhielt:

Versuch	Zur Aschen-Bestimmung angewandte Menge Zucker	Erhaltener Glüh-Rückstand	Glüh-Rückstand in p.C	Dauer des Glühens Stunden	Verlust durch Verflüchtigung	Corrigirter Glüh-Rückstand	Corrigirter Glüh-Rückstand in p.C	Organische Salze in p.C
1.	3,3415	0,0435	1,30	1 1/2	0,009	0,0525	1,57	3,14
2.	2,5327	0,0355	1,40	1	0,005	0,0405	1,60	3,20
3.	3,4830	0,0390	1,12	1 1/2	0,009	0,0480	1,38	2,76
4.	2,5375	0,0300	1,18	1 1/4	0,007	0,0370	1,46	2,92
		Mittel	1,25				1,50	3,00
Fehler der Probe			± 0,14				± 0,11	0,22 p.C.

Die Resultate der Salzbestimmungen der 38 Rohzucker sind in Tabelle III angegeben.

C. Bestimmung des Wassergehalts der Rohzucker.

Der Gehalt an Wasser ist bei sämmtlichen Rohzuckern durch directes Austrocknen bei einer Temperatur von 55 bis 60° C. bestimmt worden. Es diente hierzu ein Luftbad mit Bunsen'schem Regulator. Gewöhnlich wurden 2 bis 3 Grm. der Zucker angewandt und dieselben, da sie namentlich im getrockneten Zustande äusserst hygroskopische Körper *sind*, stets zwischen zwei Uhrgläsern gewogen. Wie zwei vor-

*) Wendet man das Scheibler'sche Einäscherungsverfahren mit Schwefelsäure an, so ist das Gewicht des Rückstandes mit [illegible] zu multipliciren.

zu finden, hat man demnach bei Rohzucker den durch die Spindel ermittelten Werth um 0,4 p.C. zu vermehren.

Die folgende Tabelle II enthält eine Vergleichung zwischen den directen und indirecten Wasserbestimmungen.

D. Bestimmung der unlöslichen Bestandtheile der Rohzucker.

Die unlöslichen Bestandtheile der Rohzucker bestehen zum Theil aus unorganischen Salzen, ferner Cellulosefasern aus den Rüben, hauptsächlich aber aus Körpern, welche nur zufällig in die Masse gelangt sind, wie Sand, kleinen Holzsplittern u. s. w. Die Gesammtmenge dieser Stoffe war in den untersuchten Zuckern stets nur eine ausserordentlich kleine, sie schwankte, wie die nachfolgenden Bestimmungen zeigen, zwischen 0,019 bis 0,035 p.C. Es erschien daher überflüssig, bei jedem einzelnen Zucker die Qualität dieser Stoffe zu ermitteln, besonders da zu den Versuchen grosse Mengen Materials in Arbeit genommen werden mussten und die Filtrationen eine sehr lange Zeit in Anspruch nahmen. Behufs der Rendements-Berechnungen war es vollkommen hinreichend, die Durchschnittsquantität der unlöslichen Stoffe in den 6 verschiedenen Classen der Rohzucker, welche mit den Nummern 15, 14, 13, 12, 11, 9 des holländischen Standards bezeichnet sind, zu ermitteln, und schliesslich noch eine Gesammtdurchschnitts-Bestimmung auszuführen. Zu diesem Zwecke wurden die Zucker jeder Classe genau in dem nämlichen Gewichtsverhältniss mit einander gemengt, in welchem sie in die Fabrikation eingingen, und auf dieselbe Weise eine Gesammtmischung aller Zucker hergestellt. Von jeder der so bereiteten Mischungen wog man sodann eine bestimmte Quantität (300 bis 400 Grm.) ab, behandelte mit Wasser und sammelte die unlöslichen Stoffe auf einem kleinen, zuvor bei 100° getrockneten und gewogenen Filter. Diese Operation ist nur ausführbar, wenn die Zuckerlösungen sehr stark verdünnt werden; es wurden dieselben auf ein Volum von ungefähr 10 Litern gebracht und die Flüssigkeit aus Glasballons mittelst selbstthätiger Nachgiess-Vorrichtungen auf die Filter fliessen gelassen *). Das kürzer erscheinende Verfahren, die

*) Die Trichter waren mit Piccard'scher Ansatzröhre versehen.

Schliesslich wurde mit reinem Wasser ausgesüsst, die Filter bei 100° getrocknet und in geschlossenen Glasröhren gewogen. Die Resultate dieser Bestimmungen waren folgende:

Classe der Rohzucker nach dem holländischen Standard	Angewandte Menge der Zucker-Mischung	Erhaltene Menge unlöslicher Bestandtheile	Unlösliche Bestandtheile in p.C.
15	316,0 Grm.	0,0606 Grm.	0,0192
14	493,6 „	0,0775 „	0,0157
13	453,0 „	0,0938 „	0,0207
12	398,4 „	0,1025 „	0,0257
11	468,0 „	0,1665 „	0,0356
9	420,0 „	0,1475 „	0,0351
Gesammt-Mischung aller Zucker	1000,0 „	0,2380 „	0,0238

Die Durchschnittsmenge der unlöslichen Bestandtheile, berechnet aus den erhaltenen Zahlen für die einzelnen Rohzuckerclassen nach dem Verhältniss, in welchem sie in der Gesammtmischung vorhanden waren, beträgt 0,0227, welche Zahl mit der durch den Versuch gefundenen Durchschnittsmenge 0,0238 nahe übereinstimmt.

Die Ursache, wesshalb die Zucker der eilften Gruppe mehr unlösliche Stoffe ergaben, als die sonst tiefer stehenden der neunten, liegt in dem schon früher bemerkten starken Sandgehalt des dieser Gruppe zuertheilten Zuckers No. 27.

Die folgende Tabelle III enthält endlich die Gesammt-Zusammensetzung aller Rohzucker. Zu den nicht ermittelten Stoffen, welche die Ergänzung zu 100 bilden, gehört der Invertzucker, die unlöslichen Bestandtheile, die Farbstoffe, Asparaginsäure und wahrscheinlich noch einige bis jetzt nicht näher nachgewiesene organische Substanzen. Die Summe dieser Körper ist, wie die Tabelle zeigt, stets nur eine sehr kleine, sie steigt selten über 2 p.C.

II. Analyse der Farine.

Zur Untersuchung der zwei Farinsorten, welche bei der Raffinirung sich ergeben hatten, wurden, da sie ganz die nämlichen Bestandtheile enthielten wie die Rohzucker, die

ckergehalt Polarisation	Differenz
59,2 p.C.	2,6
58,8 „	2,8
56,8 „	2,3
55,7 „	2,7
58,0 „	2,2
51,6 „	2,8

bestimmungen.

e der Syrup in einer Platinschale
ederholt mit heissem Wasser aus-
Lösung, nachdem die zurückge-
n Platintiegel verbrannt worden
npft. Da hierbei die Masse nur
e sich befand, so war keine Ver-
ndes zu befürchten. Durch Ver-
chenmenge wurde, wie früher an-
nischen Salzen berechnet.

ner Glüh-kstand (amm)	Glüh-Rückstand in p.C.	Organische Salze p.C.
990	9,44	18,88
025	10,01	20,02
920	10,46	20,92
325	10,21	20,42
200	9,89	19,78
915	9,97	19,94

bestimmungen.

timmung der Syrupe wurde vor-
ge Austrocknung derselben. Diese
len Schwierigkeiten verknüpft, da
wärmen nur äusserst schwer ihr
abei durchaus nöthig, die Syrupe
einen Quarzsandes oder grob zer-
n, um starke Vertheilung der Sub-
mt man im Luftbade, so dauert es
constant einige Grade über 100°

Während in diesem Apparate die Entwässerung anderer Substanzen sehr rasch von statten ging, bedurften dagegen die Syrupe immer noch einer sehr lange andauernden Behandlung. Wenn dieselben den Wassergehalt grösstentheils abgegeben hatten, wurde an Stelle des Chlorcalciums wasserfreie Phosphorsäure in den Trockenraum eingeführt und das Erwärmen so lange fortgesetzt, bis von Zeit zu Zeit ausgeführte Wägungen keinen weitern Gewichtsverlust mehr anzeigten. Bei den Wägungen war es nöthig, die Uhrgläser sorgfältig bedeckt zu halten, da die ausgetrockneten Syrupe äusserst hygroskopische Körper sind. Die Wasserbestimmungen der 6 Syrupe sind mit einem Male ausgeführt worden; die Zeit, welche zur vollständigen Austrocknung nöthig war, betrug 4 Tage.

Es ergaben sich folgende Zahlen.

Syrup No.	Angewandte Substanz	Gewichtsverlust beim Trocknen	Wassergehalt in p.C.
1.	1,3165 Grm.	0,1875 Grm.	14,24
2.	1,1740 „	0,1720 „	14,65
3.	1,6896 „	0,2513 „	14,87
4.	1,4322 „	0,2557 „	17,85
5.	1,8735 „	0,3045 „	16,25
6.	1,5926 „	0,3345 „	21,00

Ausser diesen genauen Wasserbestimmungen sind ferner noch welche mit Hilfe der Spindel ausgeführt worden, und zwar nach der schon früher angegebenen Methode durch Auflösen von 26,048 Grm. des Syrups zu 100 C.C. Flüssigkeit und Bestimmung des specifischen Gewichts dieser letztern.

Wenn indess dieses Verfahren schon bei den Rohzuckern beträchtlich zu niedrige Werthe giebt, so muss das in noch höherem Grade bei den Syrupen der Fall sein, da hier der Gehalt an Salzen und anderen Stoffen, welcher die Störung bewirkt, noch viel grösser ist. Die nachstehenden Versuche zeigen, dass in der That das Araeometer den Wassergehalt der Syrupe um ungefähr 4 p.C. niedriger ergab, als die directen Trocknungsversuche.

onnte, der sich in den letzten Mutterlaugen ansam- sehr gefärbt sind und nicht mehr krystallisiren.

st ausgezeichnet durch die Eigenschaft seiner selbst dünnten Lösung, prächtig grasgrün zu werden, wenn mit einer Spur freien Alkalis versetzt.

se Eigenschaft theilt er mit einer Verbindung, die en Protocatechusäure bildet, wenn man Guajakharz ihydrat oxydirt. In der betreffenden Abhandlung*) ie unter andern die Formel $C_9H_{10}O_3$ als möglich an- , die an eine Beziehung zur Kaffeesäure $C_9H_8O_4$ und affeesäure $C_9H_{10}O_4$ denken liesse.

ne Zweifel ist sie die Protocatechusäure liefernde Sub- es Guajakharzes. Vielleicht kann ich später hierüber eres mittheilen.

---

ei dieser Gelegenheit will ich noch angeben, wie man grössere Mengen *Kaffeesäure* mit Leichtigkeit darstellen

Herr H. Trommsdorff in Erfurt bereitet ein *Extract. ae alc.* und verzeichnet es in seiner Preisliste mit 5 Thlr. gr. das Pfund.

Dasselbe ist das beste Material für die Gewinnung der eesäure und überhebt aller umständlichen Vorarbeiten.

Ich nehme 50 Grm. dieses steifen Extracts, löse es in bis 120 C.C. warmen Wassers, füge 50 Grm. festes Aetz- hinzu und lasse in einem geräumigen Kolben, der mit m Kühlapparat versehen ist, eine Stunde lang kochen. n wird der Inhalt in eine Schale geleert, mit etwa 200 C.C. ser nachgespült, mit verdünnter Schwefelsäure über- gt, filtrirt und mit Aether dreimal ausgeschüttelt.

Die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende eesäure wird in siedendem Wasser gelöst und mit Thier- e behandelt.

50 Grm. Kaffee - Extract gaben mir 6—7 Grm. reiner eesäure.

) Ann. d. Chem. 130, 353 u. dies. Journ. 97, 129 resp. 149

Resultate der Analysen sind folgende:

925 Grm. Substanz hinterliessen beim Glühen 0,0705
m. Platin.

135 Grm. Substanz hinterliessen 0,0421 Grm. Platin.

63 Grm. Substanz hinterliessen 0,172 Grm. Platin.

15 Grm. Substanz gaben beim Verbrennen mit chrom-
urem Blei 0,201 Grm. Kohlensäure und 0,1475 Grm.
asser.

865 Grm. Substanz gaben bei der Stickstoffbestim-
ung 0,1399 Grm. Platin.

se Daten führen dahin, dass die in dem Weine ent-
flüchtige Base Trimethylamin ist.

gleicht man die theoretischen Werthe des Platin-
lzes vom Trimethylamin mit den bei der Analyse er-
, so ergiebt sich die folgende Zusammenstellung:

		Theorie	Gef.				
			I.	II.	III.	IV.	V.
	36	13,57	—	—	—	13,2	—
	10	3,77	—	—	—	3,95	—
	14	5,27	—	—	—	—	5,12
	98,94	37,29	36,62	37,09	37,15	—	—
	106,38	40,10	—	—	—	—	—
	265,32	100,10					

nngleich die Mengen des Trimethylamins, welche im
nthalten, nur geringe sind, so dürfte es doch einen
en Bestandtheil ausmachen; zu meinen Versuchen
ete ich drei Weinsorten: die erste unter dem Namen
dorfer Wein aus der Handlung des Hrn. A. Schneider
ogen, eine zweite Sorte aus Klosterneuburg, welche
r Baron v. Babo, Director der dortigen Weinbau-
ütigst besorgte und endlich eine Sorte Ungarwein aus
ter dem Namen Magyarater bezogen.

s Vorkommen des Trimethylamins im Weine dürfte sich
m Gährungsprocesse herleiten lassen, da Alexander
*) gezeigt hat, dass bei der Fäulniss der Hefe neben
Producten auch Trimethylamin auftritt.
ch den Eingangs erwähnten Versuchen des Herrn

---

*) hes. Journ. 70, 65—68.

ıylum.

en Reaction,
ehr aufnahm.

5 Jahren für
licher Anord-
gamentpapier
lter, welches
genen Zwirn-
ıstrichter ein-
Wasserstrom
dadurch con-
a unten ange-
t Florentiner
entsprechend
er dass man
n Hahn einer
rschnabel mit
und zwischen
laston'schen
n lässt.

sungen waren
ränderten sich
ıol und durch

ler) 2,15 p.C.
analyse durch
,11 p.C. Asche;
,16 p.C. Asche;
ne als gewöhn-

Lösungen mit
ten den Geruch
n Flaschen be-

Theil der Lö-
ftzutritt gestan-

s mit 1 At. Wasserstoff
I_2Cl). Die vermuthete
ICl
elhaus aus der Cyan-

und oxalursaures

in.
urch Thierkohle filtrirt
hält unter andern eine
unck (Proceed. R. Soc.
sgezogen werden kann.
dampft und der Rück-
erbleibt eine bräunlich
nliche Weise gereinigt.
. und Stearinsäure ge-
e krystallinische Säure
ist unzersetzt flüchtig
aether. Ihre Lösungen
häumen und fällen Ba-
Kaliseife erhält man aus
is Weingeist in Prismen
ne dicke amorphe Masse,
üssigkeit zum Gelatini-

en, ob es das bekannte
äure sei, aber er ist ge-
wie kommt diese in
ist,
rin? der Behandlung des
von giebt beim Ver-
ltirt, Zusammensetzung und
e Zusammoniaks haben. Zur Be-
ooniaks in Wasser löslichen
en, in Wasser löslichen
sgebildeten Prismen des
rcalcium und Ammoniak
k, die Zersetzung durch
säure.

n, wenn die beiden Sub-
Aequivalenten gemischt

st eine farblose Flüssig-
nd scharfem Geschmack,
50° unzersetzt bleibt, bei
ur durch schnelle Destil-
alten werden kann. Es
asser und Alkohol. Mit
, durch Kalihydrat zer-
arz. Mit Ammoniakgas

heftig angegriffen und
Alkohol lösliche syrup-
g und Eigenschaften der
tirt durch die Krystall-
es).
t sich so:
$H_6 O_3$ + NH_4Cl.
somer mit Wislicenus'
ht rein erhalten werden
ebt.

Viridinsäure.

e der Viridinsäure nach
n der Kaffeegerbsäure an
harm. **143**, 366) hat jetzt
lgender Weise gewonnen:
Handmühle zerkleinert,
ettes beraubt, und an der
t erhalten. Nach einigen
Zeichen, dass Viridinsäure
halt der Bohnen jene Fär-
man die Masse mit Essig-
die Viridinsäure als braune

eit getrennt hat, löst man sie in siedendem Wasser, aus elchem sie sich beim Abkühlen in Nadeln abscheidet. Um e vollständig rein zu erhalten, muss man sie jedoch wiederolt umkrystallisiren.

Der Hexyl-Pseudoharnstoff bildet weisse Nadeln, die sich icht in siedendem Wasser lösen und eben so leicht bei geöhnlicher Temperatur in Alkohol und Aether. Erhitzt hmilzt er bei 127°, siedet bei ungefähr 220° und zersetzt ch theilweise unter Ammoniakentwickelung.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	I.	II.
Ɵ	58,27	—
Ħ	11,15	—
N	—	19,69

Die Formel $\left.\begin{matrix} \Theta\Theta \\ (\Theta_6H_{12}H)H \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$ fordert:

Ɵ	58,4
Ħ	11,34
N	19,44

Erhitzt man den Hexyl-Pseudoharnstoff in zugeschmolenen Glasröhren mit sehr concentrirter Kalilauge, so entickelt sich bei 230—250° Ammoniak und es bildet sich ne ölige Flüssigkeit, wahrscheinlich aus Isohexylamin beehend. Da die Röhren bei dem hohen Drucke zerschmettert urden, so konnte der Vf. den Körper nicht genau unterchen.

Der Hexyl-Pseudoharnstoff unterscheidet sich, wie man eht, sehr wohl von dem ihm isomeren Hexylharnstoff (Caproylrnstoff), welcher von Pelouze und Cahours dargestellt orden ist. Letzterer bildet weisse Blättchen und zersetzt ch schon beim Kochen mit mässig concentrirter Kalilauge.

oder Puffbohnen *(Vicia faba)*, gelbe und blaue Lupinen, süsse und bittere Mandeln angewandt. Die Samen der einheimischen Culturgewächse sind grösstentheils in Waldau in Ostpreussen, theils in Gärten, theils im Felde erbaut; nur die Lupinen bezog ich von anderen Orten Ostpreussens; Linsen, die in hiesiger Gegend nicht gebaut werden, und Mandeln entnahm ich aus Handlungen in Königsberg.

2) Darstellung des Legumins.

Das Verfahren, welches Dumas und Cahours, J. v. Liebig u. A. zur Gewinnung von Legumin anwandten, ist bekannt. Die Samen werden 2—3 Stunden in warmem Wasser gequellt und dann zu Brei zerrieben, den man, nachdem er mit dem 5—6fachen Volumen kalten Wassers verdünnt ist, entweder durch Leinen oder durch ein feines Sieb scheidet. Die erhaltene trübe Flüssigkeit wurde, sobald sich die Stärke abgesetzt hatte, von Dumas und Cahours nun so lange filtrirt, bis eine vollkommen klare Flüssigkeit entstand, und aus dieser durch Essigsäure, die mit dem 8—10fachen Volumen Wasser verdünnt ist, gefällt. Nach v. Liebig lässt man nur die Stärke durch mehrstündiges Stehen der Flüssigkeit sich abscheiden und fällt aus der abgegossenen milchig trüben Lösung. Der Niederschlag wird nach Dumas und Cahours mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, hierauf getrocknet, pulverisirt und mit Aether ausgekocht, zuletzt in der Leere bei 140° getrocknet.

Ich habe diess Verfahren mehr oder weniger modificirt angewandt. Die Samen wurden im eisernen Mörser zu einem ziemlich feinen Pulver zerstossen — was bei den meisten derselben ohne vorangehendes Trocknen ausführbar ist — die Schaalen abgesiebt und das Pulver dann mit *kaltem Wasser* etwa der 7—8fachen Gewichtsmenge übergossen; unter häufigem Umrühren liess man die Auflösung nun bei *möglichst niederer Temperatur*, die ich immer zwischen 4—8° C. zu erhalten suchte, sich vollziehen, klärte nach etwa 6 Stunden durch Decantiren und hob darnach mit dem Heber die überstehende trübe Flüssigkeit ab, welche durch Decantiren während 12—16 Stunden bei etwa 4—5° C. von darin suspen-

oder Legumin.

blaue Lupinen, süsse
amen der einheimi-
in Waldau in Ost-
de erbaut; nur die
tpreussens; Linsen,
rden, und Mandeln
rg.

nins.

nd Cahours, J. v.
n anwandten, ist be-
in warmem Wasser
n man, nachdem er
Vassers verdünnt ist,
feines Sieb scheidet.
bald sich die Stärke
hours nun so lange
sigkeit entstand, und
8—10fachen Volumen
iebig lässt man nur
der Flüssigkeit sich
enen milchig trüben
umas und Cahours
n, hierauf getrocknet,
, zuletzt in der Leere

ler weniger modificirt
rnen Mörser zu einem
s bei den meisten der-
ausführbar ist — die
nn mit kaltem Wasser,
übergossen; unter
e nun bei möglichst
ösung 4—8° C. zu er-
ischen etwa 6 Stunden
nach Heber die über-
it dem Decantiren wäh-
durch darin suspen-
° C. von

z wird einige Minuten lang mit
em Volumen concentrirter, reiner
gekocht. *Reine* Substanz *löst sich*
aungelben oder braunrothen Flüs-
'erdünnen mit Wasser bei längerem
athält die Substanz noch einige
mmi, Stärke, Cellulose u. a. m., so
ıgerem Kochen trübe und setzt, mit
rzbraune Flocken ab.

tanz in kalihaltigem Wasser ver-
upfervitriollösung und etwa noch
ıd schüttelt durcheinander; *reine*
are, schön violette oder röthlich-
mehr *blaue*, bisweilen noch durch
lüssigkeit.

uverlässigkeit dieser Reactionen
nentlich Stickstoffbestimmungen,
ndige Analyse der betreffenden
so dass sie zur Orientirung *voll-*
liente ich mich der Kürze halber
nell ausgeführt und sehr *zuver-*
g alle 3 Reactionen angewandt.
roben eine noch erhebliche Bei
Präparaten erkannt war, wurde
Weise bewirkt, dass
en in der Wasser (0,1—0,2 p.C. *Kali*
igem Wasser (0,1—0,2 p.C. *Kali*
lelte; sie lösten sich darin unter
n 1—2 Tagen auf, mit *Zurück-*
Stoffe, die gewöhnlich, da die
verlief, durch Decantiren bei
den wurden. Man fällte dann

t erforderlich, diese niederen *Tem-*
ungen bei nicht zu hoher Zimmer-
ert bleiben; die Bedingungen *für*
dem vorhandenen Grade der Rein-
Maasse gegeben, wie bei frischen

berspatel wurde fortdauernd bis zur Been-
s umgerührt.

intersuchenden Proteïnkörper in *kochender*
Zeit, bei 15—20 Minuten langem Kochen,
sie *rein* sind, *klar auflösen*, so glaubte ich
immungen auch in diesen Lösungen aus-
ügt man zu denselben, sobald sie, falls in
nigungen wenige kohlige Flocken sich
sind, Ammoniak in starkem Ueberschuss,
en Flüssigkeiten klar, auch wenn man sie
lässt, geben aber mit Magnesiasulfat einen
der nicht immer aus ganz reiner Phos-
k-Magnesia besteht. Ich filtrirte diese
24 Stunden ab und wog sie; es ergab sich
n nur *kleinen Theil* der in *den Substanzen*
orsäure enthalten. Es werden bei Angabe
sultate der verschiedenen Präparate die
stimmungen mit angeführt werden. Ich
t die Menge von Phosphorsäure erfahren
in Verbindung mit mineralischen Basen
sia) als Verunreinigung noch vorhanden ist.
den so ermittelten Zahlen einen grossen
n kann, da die Niederschläge nicht völlig
zweifelt werden muss, dass sie nur die an
osphorsäure enthalten, so bieten sie doch
gerungen gute Anhaltspunkte.

estimmung von N, Θ und H.

mung des N wurde NH_3 in titrirter
fangen, welche in 10 C.C. 0,40 Grm.
t und durch 25 C.C. Kalilauge aus reinem
rt wurde. Für diese Titrirung verwende
at ein solches, das nach Vogel's*) Vor-
iefür sehr geeignet ist. Die Säure färbt
gsprodukte wohl etwas gelb, doch wirkt
nig störend beim Titriren; nur muss die
lls sie trübe ist, durch ein mit Salzsäure

*) tschr. f. analyt. Chem. 1, 466.

unverändert. Auch die basischen Alkalisalze der Phosphorsäure sind gute Lösungsmittel, gleich wie die neutralen kohlensauren Alkalien.

Verdünnte Essigsäure löst schon in der Kälte leicht in namhafter und in um so grösserer Menge, je concentrirter sie ist; beim Kochen werden auch von verdünnter Säure grössere Mengen völlig klar zu einer schwach gelblich gefärbten und beim Erkalten klar bleibenden Flüssigkeit, aus welcher durch Absättigen mit Alkalien bis zur schwach sauren Reaction ursprüngliche Substanz gefällt wird, gelöst. Aehnlich der Essigsäure verhält sich die Weinsäure.

Schwefelsäure, verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser, giebt nach kurzem Kochen eine schwach röthlichbraun gefärbte, klare Lösung, die nach dem Verdünnen mit Wasser und Erkalten gelblich ist und völlig klar bleibt. Mit concentrirter Salzsäure erhält man beim Erwärmen im Wasserbade bald eine schwach violettblaue klare Flüssigkeit.

Im frischgefällten Zustande oder trocken mit Wasser durchfeuchtet, zeigt sich die Substanz sehr klebrig und giebt bei langsamer Verdunstung des Wassers an der Luft oder über Schwefelsäure eine gelbliche, glashelle, klare, der Unterlage fest anhaftende Masse, die sich leicht wieder in kalihaltigem Wasser und in Essigsäure löst. Beim Erhitzen schmilzt sie sehr bald, zersetzt sich dann unter starkem Schäumen mit Zurücklassung schwierig verbrennender Kohle.

Sehr bemerkenswerth ist die Zersetzung beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, wobei wie bei den Kleber-Proteïnstoffen *Glutaminsäure* (5—6 *p.C.* der angewandten Substanz) entsteht und neben anderen noch nicht näher untersuchten Körpern die Säure, welche auch Erbsen-Legumin liefert und die ich *Leguminsäure* nannte. Beziehentlich dieser Zersetzung verweise ich auf eine besondere Mittheilung.

Die angegebenen Reactionen und Eigenschaften des Proteïnkörpers lassen kaum verkennen, dass derselbe viel Aehnlichkeit hat mit dem Gliadin oder Pflanzenleim; insbesondere wird durch den Nachweis der Glutaminsäure unter seinen Zersetzungsproducten die Ansicht, derselbe sei ein den *Kleberproteïnstoffen*, speciell *dem Gliadin nahestehender Körper* in

von dem Conglutin der letzteren kaum verschieden, zeigen sie doch eine etwas andere Zusammensetzung, sind aber wahrscheinlich nur als weniger reines Conglutin, dessen Reindarstellung nicht gelungen ist, anzusehen.

Als analytische Ergebnisse erhielt ich

von Fällung I.

1) 0,201 Grm. gaben 0,367 ꞒƟ_2 und 0,125 $\text{H}_2\text{Ɵ}$ = 0,1001 Ꞓ und 0,0139 H.

2) 0,218 Grm. gaben 0,394 ꞒƟ_2 und 0,133 $\text{H}_2\text{Ɵ}$ = 0,1074 Ꞓ und 0,0148 H.

3) 0,2375 Grm. gaben 0,620 Platin-Salmiak = 0,0389 N.

4) 1,063 Grm. gaben 0,034 schwefels. Baryt = 0,00466 S.

5) 0,791 Grm. gaben 0,019 $2\text{MgO},\text{PO}_5$ = 0,0121 PO_5.

6) 0,846 Grm. gaben 0,0145 Asche.

Darnach ist die procentige Zusammensetzung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	Mittel	Ber. auf Asche und PO_5-freie Substanz
Ꞓ . .	49,80	49,26	—	—	—	—	49,53	50,66
H . .	6,91	6,79	—	—	—	—	6,85	7,03
N . .	—	—	16,37	—	—	—	16,37	16,65
S . .	—	—	—	0,44	—	—	0,44	0,45
Asche .	—	—	—	—	—	1,71	1,71	—
mit PO_5	—	—	—	—	1,53	—	(1,53)	—
Ɵ . .	—	—	—	—	—	—	—	25,21

Die II. Fällung gab

48,58 Ꞓ, 6,57 H, 16,55 N, zeigte sich also geringhaltiger an Ꞓ und H, als die erste Fällung.

Ich versuchte nun die Darstellung einer reineren Substanz durch Auflösen in starker Essigsäure, in welcher sich die Masse leicht bis auf einen nicht bedeutenden Rest, der abfiltrirt wurde, auflöste und fällte mit Kali, so, dass die Flüssigkeit schwach sauer blieb. In dem erhaltenen Niederschlage fand ich 17,17 p.C. N. — Ferner wiederholte ich mit der Fällung I die Auflösung in Kali und theilweise Ausfällung mit Säure und erhielt von der ersten Ausscheidung 16,83, von der zweiten 17,2 p.C. N. — Es scheint demnach, dass man durch die bezeichneten Verfahren eine N-reichere Substanz darzustellen im Stande ist; ich habe die Versuche aber bis jetzt nicht weiter fortgesetzt.

IX.

Das Rothholz aus den Fabriken des Vereins für chemische Industrie in Mainz.

Von

R. Fresenius.

Fr. Knapp sagt in seinem Lehrbuche der chemischen Technologie, 3. Aufl. I, 218, nachdem er die von Violette ermittelten Resultate über die Verkohlung des Holzes bei verschiedenen Temperaturen mitgetheilt hat:

„Es bestehen mithin zwischen Holz und Schwarzkohle Producte, welche dem Wirkungswerthe der letzteren fast gleichkommen bei einer um die Hälfte höheren Ausbeute. Diese Producte sind die sogenannten *Rothkohlen* und entsprechen einer Verkohlung, bei welcher 60—70 p.C. vom Gewicht des Holzes ausgetrieben werden. Diese Rothkohlen sind rothbraun von Farbe und Strich und nach Berthier wenig hygroskopisch. Sie haben vielfach die Aufmerksamkeit der Techniker auf sich gezogen, ohne dass jedoch Resultate von bleibendem Werthe daraus hervorgegangen wären. So einleuchtend nämlich die Sache an sich ist, so gross ist die Schwierigkeit, im Grossen, eine Rothkohle von einem bestimmten Kohlungszustande in gleichmässiger Beschaffenheit zu erzeugen.“

Diese Schwierigkeit ist als überwunden zu betrachten, denn der Verein für chemische Industrie in Mainz producirt ein solches Zwischenproduct zwischen Holz und Schwarzkohlen unter dem Namen „Rothholz“ schon seit etwa einem Jahre in immer grösseren Quantitäten und von so gleichmässiger Beschaffenheit, wie sich solche bei einem derartigen Verkohlungsproduct überhaupt nur erwarten liess.

Wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, ist die Verkohlung bei dem Rothholze nicht ganz so weit getrieben als diess bei den Producten geschah, welche man bisher als Rothkohle bezeichnete, und es war daher zweckmässig, dass der neuen Waare auch ein neuer Name, das heisst der Name Rothholz, gegeben wurde.

nigen Tagen hatte es sein ursprüngliches Gewicht wieder angenommen.

Legt man Rothholz andauernd in Wasser, so nimmt es allmählich eine etwas grössere Menge desselben auf, aber auch das so aufgesaugte wird beim Liegen an der Luft ziemlich rasch wieder abgegeben.

Das Rothholz ist weit entzündlicher als das trockenste Buchenholz. Ein nicht allzu dicker Rothholzspan lässt sich mit Hülfe eines Zündhölzchens entzünden und brennt mit Leichtigkeit weiter. Beim Verbrennungsacte entwickelt das Rothholz zunächst und relativ rasch eine grosse Masse brennbarer Gase, welche mit leuchtender Flamme verbrennen, und verwandelt sich in glühende Holzkohlen, welche dann weiter verbrennen.

2) Chemische Zusammensetzung des Rothholzes.

Das frisch dargestellte Rothholz ist wasserfrei, solches aber, welches längere Zeit hindurch an der Luft gelegen hat, also lufttrockenes Rothholz, enthält eine geringe Menge Wasser. 1,3194 Grm. Rothholz in kleinen Splittern verloren, 10 Stunden hindurch bei 110° C. getrocknet, 0,0592 Grm., entsprechend 4,487 p.C. hygroskopischer Feuchtigkeit (worin 0,4986 p.C. Wasserstoff). Zum Behufe der Elementaranalyse wurde das lufttrockene Rothholz in reinem Sauerstoffgas verbrannt. Die Verbrennungsproducte strichen über eine lange Schicht gekörnten glühenden Kupferoxyd's, bevor sie in die Absorptionsapparate gelangten.

Bei drei Versuchen wurden folgende Zahlen erhalten:

	Angewandtes Rothholz	Erhaltene Kohlensäure	Erhaltenes Wasser
1)	0,1940	0,3746	0,1070
2)	0,2037	0,3940	0,1140
3)	0,3155	0,6074	0,1839

Daraus berechnen sich folgende Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff in Procenten:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff . . .	52,66	52,75	52,51
Wasserstoff . . .	6,13	6,22	6,48

oder im Mittel:

Kohlenstoff . .	52,64
Wasserstoff . . .	6,28

Lufttrockenes Buchenholz, wie es gewöhnlich als Brennmaterial benutzt wird, mit 20 p.C. Wasser und Asche, enthält somit in 100 Theilen:

Kohlenstoff	39,10
Wasserstoff	4,90
Sauerstoff	36,00
Wasser und Asche . .	20,00
	100,00

a) *Absoluter Wärme-Effect.*

Da die 36,00 p.C. Sauerstoff, welche das lufttrockene Buchenholz enthält, 4,50 Wasserstoff zur Wasserbildung verlangen, so bleiben für den Heizeffect nur übrig die 39,10 p.C. Kohlenstoff, und 0,40 p.C. Wasserstoff, welche, wenn man den absoluten Wärmeeffect des Kohlenstoffs zu 8080 und den des Wasserstoffs zu 34462 annimmt, 3297 Wärmeeinheiten liefern, von denen die abzuziehen sind, welche durch Ueberführung des vorhandenen und erzeugten Wassers in Wasserdampf verloren gehen, nämlich 6,52 (Wasser + $^9/_8$ O) = 394 W. E.

Ein Gewichtstheil lufttrockenes Buchenholz übt somit einen Heizeffect von 2903 (C = 8080) oder von 0,36 (C = 1) aus.

Berechnen wir nun den absoluten Wärme-Effect des lufttrockenen Rothholzes nach denselben Principien, so erhalten wir 4371 Wärmeeinheiten (C = 8080) oder 0,541 (C = 1). Der Wärme-Effect, den man mit *gleichen Gewichtstheilen* lufttrockenen Buchenholzes und lufttrockenen Rothholzes zu erzielen vermag, verhält sich somit wie 1 (Buchenholz): 1,5 (Rothholz), und man muss somit der Theorie nach 150 Pfund lufttrockenes Buchenholz aufwenden, um den Effect von 100 Pfund lufttrockenem Rothholz zu erreichen.

b) *Specifischer Wärme-Effect.*

Derselbe repräsentirt bekanntlich die Wärmemenge, welche ein bestimmtes *Volumen* eines Brennmaterials bei seiner vollständigen Verbrennung entwickelt, und wird durch das Product ausgedrückt, welches man erhält, wenn man das spec. Gew. des Brennmaterials mit dem absoluten Wärme-Effect multiplicirt.

Beim Verbrennen von 1 Kilogrm. Rothholz von obiger Zusammensetzung mit der theoretisch nöthigen Luftmenge erhält man als zu erhitzende Gase 1,93 Kilogrm. Kohlensäure — 0,56 Kilogrm. Wasserdampf und 4,99 Kilogrm. Stickgas. Durch Multiplication mit den bezüglichen die specifische Wärme ausdrückenden Zahlen erhält man 2,272 und durch Division dieser Zahl in 4371 (den absoluten Wärme - Effect) erhält man als pyrometrischen Wärme-Effect des Rothholzes 1924° C.

Bei Annahme der doppelten Luftmenge sind weiter zu erhitzen 1,5 Kilogrm. Sauerstoff und 4,99 Stickstoff. Nach Multiplication mit den die spec. Wärme ausdrückenden Zahlen erhält man somit 4,001 und durch Division in 4371 als pyrometrischen Wärme-Effect 1093° C.

Bei Annahme der zum Verbrennen der Theorie nach nöthigen Luftmenge übertrifft somit die beim Verbrennen des Rothholzes erzeugte Hitze die beim Verbrennen lufttrocknen Buchenholzes um 349° C, bei Annahme der doppelten Luftmenge um 150° C.

Bei der Unsicherheit, wie viel überschüssige Luft factisch mit erhitzt werden muss, um die vollständige Verbrennung eines Brennmaterials herbeizuführen, und bei der Verschiedenheit der Angaben über die spec. Wärme des Wasserdampfs (0,847 nach de la Roche und Berard — 0,475 nach Regnault) haben die durch solche Berechnungen ermittelten Zahlen nur einen relativ geringen Werth; sie genügen aber jedenfalls um darzuthun, dass die Temperatur, welche durch Verbrennen von Rothholz auftritt, wesentlich höher ist, als die durch Verbrennen lufttrockenen Buchenholzes zu erzielende.

4) Praktische Versuche, um den Heizwerth des Rothholzes mit dem von lufttrockenem Buchenholze zu vergleichen.

Um den in gewöhnlichen Feuerungen factisch zu erzielenden Heizeffect des Rothholzes mit dem lufttrocknen Buchenholzes zu vergleichen, stellte ich zunächst einen Versuch an unter Benutzung eines viereckigen kupfernen Kessels von 120 Cm. Länge, 60 Cm. Breite und 25 Cm. Tiefe, der in meinem Laboratorium zur Darstellung von destillirtem Wasser und zu-

Bre
Kam
L
dieses z
in gewöh
wählen an
besten lu
sition des
Nachdem
lauf von 9
erhaltene
Nebenbei
stimmt,
daten b
meters,
dieses u
gesetzt h
Na
stand n
Versuch
W
verbrau
Wasser
sen
Vers
halt
Sa

Der Versuch wurde nun in ganz gleicher Weise wiederholt, aber anstatt der 30 Pfund lufttrocknen Buchenholzes 30 Pfund Rothholz verwandt. Mit dieser Menge liess sich die Destillation $4^3/_4$ Stunden hindurch in sehr gutem Gange erhalten. — Die Menge des destillirten Wassers betrug 40,5 Liter, die mittlere Temperatur des Sandbades 112,1° C. Der Theorie nach hätten mit 30 Pfund Rothholz unter den beim Holze angeführten Voraussetzungen 119,25 Liter Wasser verdampft werden können, somit haben von der beim Verbrennen des Rothholzes im Ganzen erzeugten Wärme 34 p.C. zur Wasserverdampfung gedient, der Rest zur Heizung des Sandbades, Kamins etc.

Es verhält sich somit die Verdampfungskraft des lufttrocknen Buchenholzes zu der des Rothholzes, bei dem benutzten Destillirapparate, wie 54,32 : 100.

Ein zweiter analoger Versuch wurde mit einer runden Destillirblase vorgenommen, deren Zinnhelm abgenommen war, so dass das Wasser frei verdampfen konnte.

Der Kessel mit Wasser von 100° C. zu zwei Drittel gefüllt, wurde bedeckt gewogen und dann 10 Pfund lufttrocknes Buchenholz darunter verbrannt, so dass das Wasser stets im Sieden blieb. Der Versuch dauerte $1^1/_2$ Stunden. Der Kessel wurde nunmehr wieder bedeckt und gewogen; es fand sich, dass 13 Pfund Wasser verdampft waren. Derselbe Versuch mit 10 Pfund Rothholz dauerte $2^1/_6$ Stunden und lieferte eine Wasserverdampfung von 24 Pfund. Es verhielt sich somit auch bei diesem Apparate die Verdampfungskraft des lufttrocknen Buchenholzes zu der des Rothholzes fast genau wie bei dem vorigen, nämlich wie 54,17 : 100.

Man erkennt somit, dass der bei verschiedenen Feuerungen praktisch sich ergebende Heizeffect, dem des Holzes gegenüber, sich noch weit günstiger stellt, als diess die Vergleichung der absoluten Wärmeeffecte erschliessen lässt, und zwar offenbar desshalb, weil in den gewöhnlichen Feuerungen vollständige Verbrennung bei Holz schwerer zu erreichen ist als bei Rothholz, und weil zweitens bei der an Wasserdampf reichen Holzflamme unter sonst gleichen Verhältnissen eine weit grössere Wärmemenge in den Schornstein gelangt als beim Verbrennen

Das Rothholz empfiehlt sich auch als leicht *transportables* Brennmaterial, sei es im Hinblick auf Eisenbahn- oder sonstigen Achsen-Transport, sei es in Betreff des Transports aus dem Holzstall oder Keller in Küche und Zimmer, sofern bei gleichem factisch zur Verwendung kommenden Heizeffect das dazu erforderliche Rothholz kaum mehr als halb so viel wiegt, als Buchenholz. Das Rothholz ist weiter *ein sehr haltbares und leicht aufzubewahrendes* Brennmaterial, da es dem Vermodern und Verstocken gar nicht ausgesetzt, und sehr wenig hygroskopisch ist.

Es kann daher ebensogut im Keller wie im Holzstalle aufbewahrt werden, und selbst solches, welches im Freien liegt, und von Regen ganz durchnässt ist, erscheint schon nach wenigen trocknen Tagen zum Brennen wieder wohl geeignet.

Das Rothholz ist endlich als *intensive Hitze erzeugendes* Brennmaterial für viele industrielle Zwecke höchst geeignet und zwar überall da, wo man auf Holzfeuerung angewiesen ist und hoher Hitzgrade bedarf.

Diese liefert es weit besser und sicherer als das beste gedörrte Holz, und es eignet sich daher das Rothholz namentlich auch zur Verwendung in Brennöfen für Porzellan etc.

Auch die Eisenhüttenindustrie kann davon grossen Vortheil ziehen, da die Erfahrung bereits mit voller Sicherheit dargethan hat, dass beim Holzkohlen-Hochofenbetrieb ein gewisser Theil der Holzkohlen durch klein geschnittenes Rothholz mit erheblicher Kostenersparung ersetzt werden kann.

Wiesbaden, den 16. Jan. 1868.

X.

Mittheilungen aus dem analytischen Laboratorium in Zürich.

I. Ueber die Constitution der Phenylschwefelsäure *).

Von

G. Städeler.

Die Phenylschwefelsäure: $C_6H_6SO_4$ entsteht auf gleiche Weise aus dem Phenol, wie die Aethylschwefelsäure aus dem Weingeist, und man nimmt desshalb an, dass beide Körper gleiche Constitution besitzen, obwohl die Eigenschaften des Phenols und des Weingeists einerseits, und die der Aethylschwefelsäure und der Phenylschwefelsäure andererseits sehr wenig Uebereinstimmung zeigen. Viel wahrscheinlicher war es für mich, dass die Phenylschwefelsäure der Isäthionsäure entsprechend zusammengesetzt sei, und dass sie in demselben Verhältniss zur Salicylsäure stehe, wie die Isäthionsäure zur Milchsäure:

$$O \left\{ \begin{matrix} C_2H_4 . SO_2 \\ H \qquad\quad H \end{matrix} \right\} O \qquad\qquad O \left\{ \begin{matrix} C_2H_4 . CO \\ H \qquad\quad H \end{matrix} \right\} O$$

Isäthionsäure — Milchsäure

$$O \left\{ \begin{matrix} C_6H_4 . SO_2 \\ H \qquad\quad H \end{matrix} \right\} O \qquad\qquad O \left\{ \begin{matrix} C_6H_4 . CO \\ H \qquad\quad H \end{matrix} \right\} O$$

Phenylschwefelsäure — Salicylsäure

Schon die grosse Beständigkeit der Phenylschwefelsäure und ihrer Salze, so wie das völlig gleiche Verhalten der Phenylschwefelsäure und der Salicylsäure gegen Eisenchlorid sprachen für das angedeutete Verhältniss. Im Uebrigen war meine Ansicht leicht experimentell zu prüfen. Steht die Phenylschwefelsäure der Salicylsäure in der That so nahe, wie es die Formeln ausdrücken, haben wir sie als eine Salicylsäure anzusehen, in welcher das Carbonyl durch Sulfuryl vertreten ist, so muss die Phenylschwefelsäure 1) auf gleiche Weise aus Phenol und

---

*) Vierteljahrschrift der naturf. Gesellschaft in Zürich. Juli 1867.

des gewöhnlichen Barytsalzes mit einer heiss gesättigten Barytlösung, worauf sich sofort ein schwerer, aus mikroskopischen Kügelchen bestehender Niederschlag abschied, der nach dem Erkalten der Flüssigkeit gesammelt und mit kohlensäurefreiem Wasser gewaschen wurde. Die Verbindung war sehr schwer löslich und reagirte stark alkalisch. Sie war dem neutralen salicylsauren Baryt entsprechend zusammengesetzt und enthielt auch dieselbe Menge Wasser:

$$\Theta\left\{\begin{matrix} \text{€}_6H_4 . S\Theta_2 \\ Ba \quad\quad Ba \end{matrix}\right\}\Theta + 4aq.$$

Die Formel verlangt 39,71 p.C. Baryum, gefunden wurden 39,79 p.C. Von dem Krystallwasser entwichen 3 Aeq. (berechnet 7,83, gefunden 7,34 p.C.) bei 150°. Das vierte Aequivalent wird sehr hartnäckig zurückgehalten. Der ganze Krystallwassergehalt beträgt 10,43 p.C. Die Gewichtsabnahme bei 225° betrug 9,76 p.C.

Vermischt man die Lösung des Salzes mit Eisenchlorid, so tritt ebenfalls violette Färbung ein, aber weniger schön, und allmählich scheidet sich etwas Eisenoxyd ab.

Dieses Salz spricht entschieden gegen die bisher für die Phenylschwefelsäure angenommene Formel: $\left.\begin{matrix} S\Theta_2 \\ H . \text{€}_6H_5 \end{matrix}\right\}\Theta_2$.
Wäre diese Formel richtig, so könnte ein Salz von der gefundenen Zusammensetzung nicht existiren.

Die Phenylschwefelsäure, oder besser *Phenylensulfonsäure*, enthält offenbar, ebenso wie die Salicylsäure (Phenylcarbonsäure), 2 Hydroxylatome, von denen das eine mit Sulfuryl, das andere mit Phenylen verbunden ist. Dem entsprechend reagiren die Salze mit 1 At. Base neutral, die mit 2 At. Base alkalisch.

Es konnte jetzt keinem Zweifel mehr unterliegen, dass sich auch eine der Sulfosalicylsäure entsprechende Disulfonsäure werde darstellen lassen. Diese Säure entsteht in der That sehr leicht. Man braucht nur Phenylensulfonsäure oder ihr Barytsalz mit concentrirter Schwefelsäure zu erhitzen, dann mit Wasser zu verdünnen und mit kohlensaurem Baryt zu sättigen, so schiesst beim Verdampfen das Barytsalz der

longen Tafeln mit zugeschärften Rändern, welche als Combination der vorherrschenden Längsflächen mit einem orthorhombischen Prisma von nahe 120° und mit einem stumpfen Längsdoma angesehen werden können, woran auch noch die Basisflächen vorkommen. — Ein saures Barytsalz scheint nicht zu existiren; als die Krystallisation des neutral reagirenden Salzes beendigt war, blieb fast reine Phenetyldisulfonsäure zurück.

Die Analyse des Salzes führte zu der Formel:

$$\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_6H_3\widehat{\ .\ 2S}\Theta_2 \\ H \quad\quad Ba_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 8aq.$$

Sie verlangt 29,72 p.C. Baryum, 13,88 Schwefel und 15,62 Wasser. Im Mittel von vier sehr nahe übereinstimmenden Analysen (Salze von verschiedener Darstellung) wurden 29,65 p.C. Baryum, 13,93 Schwefel und 15,45 Wasser gefunden. Zur Austreibung des ganzen Wassergehaltes musste auf 225° erhitzt werden. Zwischen 100 und 120° entweichen 7 Aeq. Wasser.

Kocht man eine Lösung des phenetyldisulfonsauren Baryts mit kohlensaurem Baryt, so wird Baryt aufgenommen uud man erhält ein alkalisch reagirendes Filtrat. Etwas von diesem alkalischen Salze bildet sich auch schon beim Sättigen der erhitzten Mischung von Phenol und Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt und in Folge dessen pflegen die vom phenetyldisulfonsauren Baryt getrennten Mutterlaugen stets alkalisch zu reagiren.

Dampft man diese Laugen auf ein kleines Volumen ein, so erhält man eine sehr unansehnliche Krystallisation, und in einem Falle hatte sich soviel von dem alkalisch reagirenden Salze gebildet, dass es mir gelang, dasselbe zu isoliren. Die Salzmasse wurde durch Pressen von der Mutterlauge befreit und der Rückstand wiederholt mit wenig Wasser behandelt. In die Lösung ging hauptsächlich neutraler phenetyldisulfonsaurer Baryt, und es blieb ein pulverförmiges Salz zurück, das auch in siedendem Wasser schwer löslich war, stark alkalisch reagirte, und durch Eisenchlorid auf gleiche Weise gefärbt wurde, wie das neutral reagirende Salz.

Aus der Analyse ergab sich, dass in dem pulverförmigen Salze auch das dritte Wasserstoffatom der Phenetyldisulfon-

felsäure.

he als Combi-
em orthorhom-
umpfen Längs-
noch die Basis-
cheint nicht zu
girenden Salzes
onsäure zurück.

rmel:

hwefel und 15,62
stimmenden Ana-
wurden 29,65 p.C.
funden. Zur Aus-
e auf 225° erhitzt
n 7 Aeq. Wasser.
lfonsauren Baryts
nommen und man
was von diesem al

Sättigen d

äure mit ko
lie vom phen
en stets alkal

ines Volum
stallisation,
alisch reagi
e zu isoliren
Mutterlauge
Wasser b
r phenety
ges Salz zu
war, stark
iche Weis

dem pulver
er Phenety

ein,
nd in
enden
Die
befreit
andelt.
isulfon-
ck, das
lkalisch
gefärbt

förmigen
ldisulfon-

yd.

$C_6H_4 \} O$
CH_3
nethol

würden dann
hängen.

sicht, dass darin
nander verbunden
hische Formel an-
tleren Kohlenstoff-
mit 3 benachbarten
äusseren mit nur
en verbunden sind.
gegenseitigen Bin-
instimmend mit der
Pentachlorbenzole
g des Benzolkerns
n auch zwei Phenole
eines der 4 äusseren
der Wasserstoff der
NO₂ ersetzt, so ent-

Er

ur eine
es der
Mureres
die 3 ü
len sind
also die
n der obigen
Halogene subst
rsetzen. Sollte
nicht durch B
enol möglich
3 Monoxy

ein und
ren und

Ansicht
r beiden
es Sauer-
tellt sich
nd in der
nd Chinon
e ansche-

n nach mein
Verbindung
nlagerung e
der Atome
ton heraus,
Chinasäure
urem Kali ei

r Leber.

saures Kali
wenig Chlor
st durch den

en

rohe mangan-
einem Kolben
sen und einige
Dann setzt man
r häufigem Um-
grüne Farbe ver-
n ist. Man ver-
er und verdampft
sung über freiem
das übermangan-
n einmaliges Um-
in und in grossen
ersuchen, die ich
n, be-
stellen lassen des

vom Gewicht

in der Leber

y
die
ren W. Pa Leber
ng 1862 en als
efund in d r Leber
en Versuc Zucker
d dass in d ebender
ltnissen kei
s gesunden

ndon 1862
f diabetes, Lo

Diese Bedenken veranlassten mich, auf Anrathen des Herrn Prof. Städeler, zur Untersuchung der Leber ein anderes Verfahren einzuschlagen, wobei sowohl die Fermentwirkung augenblicklich und vollständig coupirt, als auch die Bildung von Leim etc. vermieden und endlich die Zuckerprobe in einer zweckmässigeren und sicherern Weise ausgeführt werden konnte.

Dem horizontal ausgestreckt gehaltenen Kaninchen wird durch einen queren Schnitt dicht unterhalb des *proc. xiphoides* die Bauchhöhle geöffnet, von der vorliegenden Leber ein Stück abgerissen und sofort in einer bereit stehenden Reibschaale mit Glaspulver und starkem Weingeist zerrieben. Der Weingeist wirkt hierbei momentan ein, so dass jede weitere Fermentwirkung ausgeschlossen wird, und in wenigen Secunden ist das weiche Organ — falls man ein nicht allzu grosses Stück genommen hat — auf das Feinste vollständig zerquetscht. Der durch vorheriges Zerschneiden verursachte (gewiss nicht unbedenkliche) Zeitverlust fällt somit hier ganz fort. Der so gewonnene weingeistige Auszug wird in ein Glas gespült, einige Minuten in gelinder Wärme digerirt, filtrirt, dann der Weingeist verdunstet, der Rückstand in nicht zu viel Wasser aufgenommen, unter tropfenweisem Zusatz von *nicht mehr Bleiessig als zur Fällung eben nöthig ist*, gefällt, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, vom Schwefelblei abfiltrirt, und nach Entfernung des überflüssigen Schwefelwasserstoffs durch Erwärmen und Neutralisation mit einem Tropfen Natron zur Untersuchung verwendet. Statt der Behandlung mit Schwefelwasserstoff kann man auch ein etwas expediteres Verfahren einschlagen, indem man nach der Fällung durch Bleiessig das Filtrat mit Natron tropfenweise versetzt, bis die Anfangs entstehende Trübung wieder verschwindet, das überschüssige Blei also in Lösung bleibt. Die Versuche zeigten, dass für die Ausführung der Zuckerprobe dieser kleine Bleigehalt ganz irrelevant ist.

Da es bekannt ist, dass die gemischte Fehling'sche Probeflüssigkeit zu Irrthümern Veranlassung geben kann, indem durch die bald rascher, bald langsamer erfolgende Zersetzung der Weinsäure eine spontane Ausscheidung von Kupfer-

ul, sondern einen flockigen, schmutz
gelblichen Niederschlag absetzte.
o auch jede Reaction aus. Wurde
letzteren Categorieen das Gemisch
reichlichen Ueberschusse von Kalilauge
s mehrere Minuten hindurch im Ko
jedesmal eine deutliche Zuckerrea
der Ritter'schen Vorschrift insofe
eine Probeflüssigkeit aus genau
irter Kupferlösung, *reiner* Weins
ten) bereitet, diese zum Kochen e
Extract während des Kochens zuge-
die Reaction ebenfalls niemals.
Ergebnisse mussten den Verdacht erwecken, dass
iben der Reaction in den Ritter'schen Experi-
glicherweise in der minder genauen Ausführung
probe seinen Grund hatte, indem dabei Weinsäure
nd Kalilösung in unbestimmter, vielleicht zum Ge-
Reaction ungenügender Quantität zugesetzt wurde.
also annehmen, dass das nach Ritter's Angaben ... hielt;
Extract *regelmässig eine Spur von Zucker ent-* ... halen
er brauchte aber desswegen nicht in der norm
g zu existiren, er konnte, ebenfalls durch Se ... hren
le, in dem vom Organismus getrennten Leber ... dass
zur Extractbereitung eingeschlagenen Ver ... , ob-
producirt sein. So lag die Möglichkeit nahe ... siede-
agen in siedendes Wasser die Leberstückchen ... nicht
hnitten, nicht augenblicklich im Innern die ... kogen
erreichten und daher die Fermentwirkung
ständig inhibirt wurde, so dass noch etwas ... erhielt
übergeführt werden konnte. Ritter selb
Weise in einem Falle die Zuckerreaction ... indem,
int, die Lebersubstanz nicht hinreichend ... ein zer-
war und die Stücke sich daher nur lan ... sam er-
Auch liess sich allenfalls daran denken, ... dass die
hen gebildeten Producte leimgeben
äuerten Lösung zum Th
paltung von Z-

morpher Salze hatte sich herausgestellt, dass in den meisten Fällen eine Vertretung dieser Salze in ihren gemischten Lösungen nach dem absoluten Gewichte stattfinde, indem 100 Th. der gemischten Lösung nahezu ebenso viel fixen Rückstand enthalten, wie 100 Th. der gesättigten Lösung des leichtest löslichen Salzes allein, bei der gleichen Temperatur enthalten. Ganz analoge Verhältnisse zeigen sich nun auch bei den folgenden Salzen:

Kupfervitriol und die schwefelsauren Salze der Magniumgruppe.

Der Kupfervitriol für sich nicht isomorph mit den schwefelsauren Salzen der Magniumgruppe, die unter gewöhnlichen Umständen Hydrate mit 7 Aeq. Wasser bilden, verhält sich auch demgemäss gegen gesättigte Lösungen. Die gesättigte Lösung von keinem der letzteren zeigt sich gegen Krystalle von Kupfervitriol inactiv, wiewohl sie sämmtlich leichter löslich als letzterer sind. Wird eine dieser gesättigten Lösungen mit Krystallen von Kupfervitriol versetzt, so färbt sich die Flüssigkeit rasch blau, indem ein gewisses Quantum davon in Lösung geht. Gleichzeitig findet ein Auskrystallisiren des anderen Salzes oder eines Gemenges beider statt. Die Lösung gelangt so endlich in ein Stadium, in welchem sie kein Kupfersalz mehr aufnimmt und in ihrem Gehalt an fixer Gesammtmasse unveränderlich bleibt. Die quantitative Bestimmung des Gehaltes der Lösung zeigt dann, dass das Gewicht der aufgelösten Salze nahezu gleich ist dem des früher in der Lösung enthalten gewesenen einzelnen Salzes, dass also durch das Kupfersalz das andere theilweise dem absoluten Gewichte nach ersetzt worden ist. Es lässt diess schliessen, dass der Kupfervitriol in der gemischten Lösung ein höheres Hydrat bildet und dadurch isomorph mit dem anderen Salze wird.*)

In welcher Weise aber immer solche gesättigte gemischte Lösungen hergestellt werden, man findet stets darin das Kupfer-

*) Werden solche Lösungen zur Krystallisation gebracht, so schiessen stets Krystalle an, welche so viel Wasser enthalten, dass auch für das darin befindliche schwefelsaure Kupferoxyd sich sieben Aequivalente Krystallwasser berechnen.

se

Kali.
felsaurem Kali
en Kali ersteres
ch gelingt es nur
ssen, der Lösung
nführen, dass die
iner Lösung von
eratur entspricht.
ures Kali aus der
öslichkeit für das

ungen beträgt der
. Die Löslichkeit
her auch die De-
gehend ist. 100 Th.

tel 37,14

ielten bei gl eicher

tel 37,14

hert sich als
li. Beträgt
rem Kali me
der gemisch
Die Löslich

nach den A

ch die Ang
ist, wonach
die Löslichkei
bei 17,5° zu
r d lösen 100
ung 37,85 Th

enem
n dem
r wie
en Lö-
eitabe
ben vor
, dass ein
00 Lösung
bei 15° C
36,36 p.C
Th. Wasse
. enthalten

to.

liums betrug

.C.

atrium waltet

aliums betrug

um und Chlor-

vor, wenn auch

desselben betrug

ns 13—14 p.C.

hrten Versuchen,

sich ausser den

ch mit ziemlicher

ltnissen erkennen.

alzen sich in der

alb wegs beträcht-

t isomorph.

schwerer lösliche

und zwar um so

ist, so

Löslichkeit gen

ner

chte Salzlösu

unter Zusatz

kalten findet

slichen Salzes

somorphe sc

en sich Laug

n Salzgemen

end sie ander

stimmung solcher Salze gestattet daher einen Schluss auf den Grad ihrer Reinheit.

Ein von allen bisher untersuchten Salzgruppen völlig verschiedenes Verhalten zeigt die folgende:

Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Salze in ihren gemischten Lösungen sind insoferne eigenthümlicher Art, als in den letzteren stets mehr an fixer Masse enthalten ist, wie in der Lösung des leichtest löslichen von ihnen. Die Löslichkeit der einzelnen Glieder dieser Gruppe ist übrigens bei gewöhnlicher Temperatur fast die gleiche.

100 Th. der Lösungen enthielten nämlich bei 13—16° C.:

Salz	Th.	
H_4NCl *)	26,19	im Mittel 26,16
	26,14	
KaCl	25,31	
NaCl **)	26,47	

Die gemischten Lösungen enthielten bei der gleichen Temperatur:

Salze	Th.	
H_4NCl,KaCl . . .	30,60	im Mittel 30,61
	31,02	
	30,56	
	30,26	
KaCl,NaCl . . .	29,59	„ „ 30,18
	30,69	
	30,65	
	30,09	
	29,87	
H_4NCl,NaCl . . .	31,49	„ „ 31,13
	30,78	

Diese gemischten Lösungen wurden in der Weise dargestellt, dass ein überschüssiges Gemenge der Salze mit heissem Wasser übergossen und dann erkalten gelassen wurde.

In den Lösungen von Chlorammonium und Chlorkalium

---

*) Ein Theil Salmiak löst sich nach Karsten bei 18,75° C. in 2,7 Th. Wasser. 100 Th. Lösung enthalten danach 27,02 Th. Nach der neuesten Bestimmung von Alluard lösen 100 Th. Wasser bei 10° C. 32,84, daher 100 Lösung 24,72 Th. Salz enthalten. Bei 20° C. enthält die Lösung nach seiner Bestimmung 27,15 p.C.

**) Die bekannte Löslichkeit des Chlornatriums.

ch Wass

gebrac
wogen
halteneı
bestimn
en etwa
nnte kei
ch war,
lver zu
ermittel
Mögli
ugten
suspe
ich w
Mittelkörnig,
her hie und da be-
in geringer Menge
silberweisser Kali-
t 250 C.C. Wasser
er 0,085 p.C.) Chlor-
die Spectral unter-

ennen.
Versuchs ein zw
ndelt lieferte
n.
rähnlich;
eutlichere,
n Feldspathe
weisser und d
eferten nach
ien. Das
on, Kalk, R
,0260 Kali
grösste Thei

Pulvers lief
ien.
chtelgebirge
felförmige

ites
ach
lich-
mere
(Oli-
nkler
Tage
ectrum
idium
nplatin
der aus
rte noch
(Land
dividue

lind geglüht und mit Wasser auf ein Uhrglas gebracht, auf welchem die Chloralkalien getrocknet und gewogen werden konnten. Wegen der geringen Menge der so erhaltenen Chlorsalze musste in den meisten Fällen die Separatbestimmung der Alkalien unterbleiben. — Auch auf die übrigen etwa gelösten Bestandtheile (Kieselsäure, Thonerde etc.) konnte keine Rücksicht genommen werden, weil es nicht möglich war, die Flüssigkeit ohne Abdampfen von dem Gesteinspulver zu trennen. Versuche, die Klärung durch Leim u. dgl. zu vermitteln, führten nicht zum Ziel. Es muss desshalb auch die Möglichkeit zugegeben werden, dass ein Theil der ausgelaugten Substanzen beim ersten Abdampfen mit dem Reste der suspendirten Gesteinstheile sich wieder verbinden und unlöslich werden konnte.

1) Granit von *Selb* im Fichtelgebirge. Mittelkörnig; vorherrschend gelblichweisser Orthoklas, welcher hie und da beginnende Zersetzung zeigt; grauer Quarz; in geringer Menge ein schwarzer, mürber Glimmer und wenig silberweisser Kaliglimmer. 10 Grm. des feinen Pulvers mit 250 C.C. Wasser wie oben behandelt gaben 0,0085 Grm. (oder 0,085 p.C.) Chloralkalien — vorzugsweise Chlorkalium; die Spectraluntersuchung liess auch Natron und Lithion erkennen.

2) Das ausgelaugte Pulver des vorigen Versuchs ein zweites Mal mit einer neuen Menge Wasser behandelt lieferte noch 0,0062 Grm. (oder 0,062 p.C.) Chloralkalien.

3) Granit vom *Ochsenkopf* — porphyrähnlich; röthlichweisse Orthoklasindividuen, welche undeutlichere, kleinere Krystalle eines anderen z. Th. kaolinisirten Feldspathes (Oligoklas) einschliessen; rauchgrauer Quarz, weisser und dunkler Glimmer. 10 Grm. wie oben behandelt lieferten nach 8 Tagen 0,0080 Grm. (oder 0,080 p.C.) Chloralkalien. Das Spectrum zeigte die Linien von Natron, Kali, Lithion, Kalk, Rubidium; die Lösung mit Platinchlorid gefällt gab 0,0260 Kaliumplatinchlorid; es ergiebt sich daraus, dass der grösste Theil der ausgelaugten Alkalien aus Kali bestand.

4) Eine *zweite* Behandlung desselben Pulvers lieferte noch 0,0070 Grm. (oder 0,070 p.C.) Chloralkalien.

5) Granit von *Unter-Röstau* im Fichtelgebirge (Landg. Kirchenlamitz). Porphyrartig; grosse, tafelförmige Individuen

von schmutzigweissem Orthoklas, erbsengrosse Körner von grauem Quarz, wenig grünlichschwarzer, mürber Glimmer und einzelne Blättchen von weissem Muscovit; Oligoklas nicht zu bemerken. 17,3 Grm. des Pulvers mit 440 C.C. Wasser wie oben behandelt lieferten nach 8 Tagen 0,0107 Grm. (oder 0,062 p.C.) Chloralkalien, darin (aus dem erhaltenen Kaliumplatinchlorid berechnet) 0,0085 Grm. Chlorkalium. Im Spectrum fanden sich die Linien von Kali, Natron, Lithion und Kalkerde.

6) Dasselbe Pulver mit der entsprechenden Wassermenge zum zweitenmal behandelt gab noch 0,0094 Grm. (oder 0,054 p.C.) Chloralkalien, welche im Spectrum dieselben Linien zeigten.

7) Granit von *Tröstau* bei Wunsiedel. Feinkörnig; gelblichweisser Orthoklas und grauer Quarz ungefähr je die Hälfte des Gesteins bildend; hie und da, aber ziemlich selten, ein Blättchen weisser Glimmer. 20 Grm. mit 500 C.C. Wasser wie oben 30 *Tage lang* behandelt lieferten 0,0136 Grm. (oder 0,068 p.C.) Chloralkalien; Kalium vorwiegend, daneben Natron, Lithion, Kalkerde, Rubidion.

8) Orthoklas von *Bodenmais*. 10 Grm. des feinen Pulvers gaben nach 8 Tagen 0,0134 Grm. (oder 0,134 p.C.) Chlorkalium und Chlornatrium; im Spectrum waren auch die Linien der Kalkerde zu unterscheiden. Die *wiederholte* Behandlung desselben Pulvers auf angegebene Weise entzog demselben noch 0,0052 Grm. (oder 0,052 p.C.) Chloralkalien.

9) Granit von *Selb* (s. 1). 10 Grm. wurden mit 250 C.C. Wasser in einer Flasche verschlossen, welche an einem kleinen Wasserrade um ihre Längenaxe rotirte (30 Umgänge p. Min.). Nach 8 Tagen gab die Flüssigkeit 0,0107 Grm. (oder 0,107 p.C.) Chloralkalien.

10) Granit von *Unter-Röstau* (s. 5). 18 Grm. des feinen Pulvers wurden in 450 C.C. Wasser eingerührt und bei 0° C. ein langsamer Strom Kohlensäure täglich mehrere Stunden lang hindurch geleitet. Nach 8 Tagen wurde die Flüssigkeit welche sich bald klar absetzte, filtrirt und lieferte 0,0309 Grm. (oder 0,172 p.C.) Chloralkalien (s. 5).

Das schon einmal ausgelaugte Pulver des Granites von

Tröstau wurde mit 10 Grm. frischgefällten, gut ausgewaschenen Gypses in der entsprechenden Menge Wasser suspendirt, nach 8 Tagen filtrirt, mit oxalsaurem und hierauf mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, filtrirt, getrocknet und geglüht. Die ausgelaugten schwefelsauren Alkalien wogen 0,0158 Grm. (von 20 Grm. Gesteinspulver) = 0,068 p.C. Chloralkalien. Diesem Versuche nach scheint Gypslösung die Zersetzung von solchen Silicaten zu begünstigen und dürfte darin vielleicht auch ein Grund für den Werth des Gypses als Düngematerial zu finden sein.

Eine *dritte* Auslaugung des Granites von *Unter-Röstau* gab fast dieselbe Menge Alkalien wie die zweite, nämlich 0,0090 Gramm oder 0,052 p.C. Chloralkalien.

Berechnet man die erhaltenen Auslaugungsproducte auf 100,000 Th. Gesteinspulver und kaustische Alkalien, so ergiebt sich folgende Uebersicht:

A. Mit reinem Wasser:

		ausgelaugtes Kali, Natron etc.
1)	Granit von Selb	42 Theile
2)	Derselbe, zweite Auslaugung . .	31 „
3)	Granit vom Ochsenkopf	40 „
4)	Derselbe, zweite Auslaugung . . .	35 „
5)	Granit von Unter-Röstau	31 „
6)	Derselbe, zweite Auslaugung . . .	27 „
7)	„ dritte „ . . .	26 „
8)	Granit von Tröstau	34 „
9)	Orthoklas von Bodenmais	67 „
10)	Derselbe, zweite Auslaugung . . .	26 „

B. Bei fortwährend bewegtem Wasser:

11)	Granit von Selb (s. 1)	53 Theile

C. Mit kohlensaurem Wasser:

12)	Granit von Unter-Röstau	86 Theile

D. Mit Gypslösung:

13)	Granit von Tröstau . . . . . . (schon einmal ausgelaugt s. 8.)	42 Theile

Die vergleichende Betrachtung dieser Zahlen berechtigt zu folgenden Schlusssätzen:

1) Der Granit, resp. sein Feldspath giebt schon bei gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen Alkalien an reines oder kohlensaures Wasser ab. Die 25fache Gewichts-

ohne Zwang auf das des Orthoklas = 12 : 3 : 1 bringen. Da jedoch an dem Minerale die Formverhältnisse und der Gehalt an Kali ziemlich unzweifelhaft auf die genannte Species hinweisen, ist es wahrscheinlich, dass Zersetzungen der besprochenen Art, also Auslaugungen von kieselsaurem Alkali, stattgefunden haben. Berechnet man die Analyse nach Atomen, so findet man

11,2 Atome Kieselsäure,
3,3 „ Thonerde
2,5 „ Kali (nebst Natron).

Ein normaler Orthoklas würde sich berechnen auf

13,2 Atome Kieselsäure,
3,3 „ Thonerde,
3,3 „ Kali.

Es fehlen somit bei dem ersteren etwa 2 At. Kieselsäure und 0,8 At. Kali (oder etwas mehr Natron); oder von 4 At. Kieselsäure etwa $^3/_4$, von 1 At. Kali etwa $^1/_4$ At. gegen das unverminderte Thonerdeatom. Unter Zugrundelegung dieser Anschauung berechnet sich aus der Formel des Orthoklas: $\ddot{\ddot{A}}l\ddot{S}i_3 + \dot{K}\ddot{S}i$ weniger $^1/_4(\dot{K}\ddot{S}i_3)$ das vorliegende Mineral mit 63,3 Kieselsäure, 21,6 Thonerde und 14,9 Kali. — Es lässt sich gegen diese Betrachtung mancherlei geltend machen; besonders kann man die Zusammensetzung des ausgelaugten Alkalisilicates und die angenommene Unwandelbarkeit der Thonerde anzweifeln; im vorliegenden Falle führt sie mit ziemlich grosser Genauigkeit auf die thatsächlichen Verhältnisse.

Dieser Orthoklas kommt in krystallinisch individualisirten Massen von gelblichweisser bis schneeweisser Farbe und geringem Glanze vor; wenig durchscheinend; Spaltbarkeit sehr undeutlich nach zwei Richtungen, die sich unter 89—90°, nach zwei anderen, die sich unter etwa 118° (∞P) schneiden. Spec. Gew. = 2,554; 2,560; 2,583, im Mittel 2,565. Vor dem Löthrohr Natronflamme; sonst wie normaler Orthoklas. Mit Pegmatit und Schriftgranit, in diese übergehend durch Aufnahme von Quarz und Muskovit. —

XIII.

Ueber die Zusammensetzung der Columbite, so wie über die Darstellung der Säuren von Tantal, Niobium und Ilmenium aus diesen Mineralien.

Von

R. Hermann.

Bisher wurden drei Ansichten über die chemische Constitution der Columbite aufgestellt.

H. Rose hielt sie für niobigsaures Eisen- und Manganoxydul und gab ihnen die Formel $\dot{R}\ddot{N}b$. Im Widerspruch mit dieser Ansicht steht aber die grosse Verschiedenheit des spec. Gew., sowohl der Columbite, als auch der aus diesen Mineralien abgeschiedenen metallischen Säuren. Das spec. Gew. der Columbite schwankt nämlich zwischen den Zahlen 5,37 und 6,46 und das spec. Gew. der daraus dargestellten Säuren zwischen den Zahlen 4,37 und 5,71. Ebenso verschieden sind auch die nach H. Rose's Atom-Gew. der niobigen Säure berechneten Sauerstoff-Proportionen zwischen Basen und Säuren, denn diese Proportionen schwankten zwischen den Zahlen 1 : 2,90 und 1 : 4,07.

Meine Analysen der Columbite gaben in Betreff der Natur der in diesen Mineralien enthaltenen metallischen Säuren ein ganz anderes Resultat als die Analysen von H. Rose, denn ich fand in dem Columbite von Bodenmais, ausser niobiger Säure, 25,25 p.C. Tantalsäure und 14,09 ilmenige Säure. Im Allgemeinen stellte ich die Ansicht auf, dass es drei verschiedene Varietäten von Columbiten gäbe, nämlich:

1) Tantal-Columbite mit einem spec. Gew., welches höher ist als 5,90;

2) Niob-Columbite mit einem spec. Gew. zwischen 5,90 und 5,50;

3) Ilmen-Columbite mit einem spec. Gew., welches niedriger ist als 5,50.

Durch diese Untersuchungen wurden die Schwankungen der spec. Gew. der Columbite und der daraus dargestellten metallischen Säuren genügend erklärt. Dagegen gaben meine

Analysen bis jetzt noch keine befriedigende Aufklärung über die schwankenden Sauerstoff-Proportionen, zwischen Basen und Säuren. Auch war der Umstand sehr auffallend, dass niobige Säure und ilmenige Säure mit der Formel $\ddot{\text{R}}$ durch Tantalsäure ($\ddot{\text{Ta}}$) vertreten wurden.

Eine dritte Ansicht hat endlich Marignac aufgestellt. Darnach sollen sowohl die Columbite als auch die Tantalite nach der Formel $\dot{\text{R}}(\dddot{\overline{\text{Nb}}}\dddot{\overline{\text{Ta}}})$ zusammengesetzt sein und das Ilmenium soll nach Marignac gar nicht existiren. Diese durch ihre Einfachheit imponirende Theorie hat sich aber nicht bestätigt. Dagegen hat sich Marignac ein grosses Verdienst dadurch erworben, dass er, durch Darstellung von Kalium-Metallfluoriden, eine sicherere Methode der Trennung der Tantalsäure von den anderen Säuren der Tantalgruppe aufgefunden hat, als bis dahin bekannt war. Dadurch wurde es möglich, auch kleine Beimengungen von Tantalsäure in den Columbiten auffinden und die Säuren von Niobium und Ilmenium reiner darstellen zu können, als diess früher geschehen konnte.

Ich habe gegenwärtig neue Untersuchungen der Columbite angestellt, um durch die Analyse des Kalium-Tantalfluorid den wahren Oxydations-Grad der in den Columbiten enthaltenen Tantalsäure auszumitteln und um zu versuchen, durch Combination meiner früheren Methode der Scheidung der Säuren des Niobiums und Ilmeniums mit einer successiven Krystallisation ihrer Fluoride, die Säuren dieser Metalle in reinerem Zustande darzustellen.

1) Ueber den Oxydationsgrad der in den Columbiten enthaltenen Tantalsäure.

Bekanntlich hatte Berzelius bereits vor langer Zeit gefunden, dass es Tantalite giebt, in denen das Tantal mit weniger Sauerstoff verbunden ist, als in der Tantalsäure. Ein solcher war namentlich ein Tantalit von Kimito mit zimmtbraunem Pulver und dem hohen spec. Gew. von 7,93. Die Vermuthung lag daher nahe, dass auch in den Columbiten das Tantal nicht als Tantalsäure ($\ddot{\text{Ta}}$), sondern als tantalige Säure ($\ddot{\overline{\text{Ta}}}$) enthalten sein dürfte, in welchem Zustande sie dann auch niobige und ilmenige Säure isomorph vertreten könnte.

Tantal . . .	26,67
Kalium . . .	25,43
Silicium . . .	6,58
Fluor	38,82
Wasser . . .	2,50
	100,00

Da nun 6,58 Silicium 17,60 Th. Kalium und 24,98 Th. Fluor brauchen, um $KFl + SiFl_2$ zu bilden, so bestand das Kalium-Tantalfluorür aus:

Tantal	26,67
Kalium (25,43 — 17,60) . .	7,83
Fluor (38,82 — 24,98) . .	13,84
	48,34

oder in 100 Th. aus:

Tantal	55,17
Kalium . . .	16,19
Fluor	28,64
	100,00

Eine solche Verbindung entspricht der Formel $KFl + Ta_2Fl_3$. Diese erfordert nämlich:

		Ber.	Gef.
2Ta	1720,0	54,70	55,17
1K	488,8	15,55	16,19
4Fl	935,2	29,75	28,64
	3144,0	100,00	100,00

Dieses, aus dem Columbit von Bodenmais abgeschiedene, Kalium-Tantalfluorür hat also eine ganz andere Zusammensetzung als das Kalium-Tantalfluorid, welches nach der Formel $3KFl + 4TaFl_2$ zusammengesetzt ist und in 100 Th. besteht aus:

Tantalsäure . .	46,00
Kalium . . .	19,60
Fluor	34,40
	100,00

Es ist also durch diesen Versuch erwiesen worden, dass im Columbite von Bodenmais das Tantal im Zustande von tantaliger Säure enthalten ist und dass sie in diesem Minerale niobige Säure und ilmenige Säure isomorph vertritt. Ich werde nachweisen, dass die Zusammensetzung des Columbits von Bodenmais der Formel: $\dot{R}\ddot{R}$; $\ddot{R} = (\ddot{Ta}, \ddot{Nb}, \ddot{Il})$ entspricht. Da nun, unter der Voraussetzung, dass in den Columbiten das

versetzt. Dabei fiel sogleich Kalium-Tantalfluorid als ein krystallinisches Pulver nieder. Dasselbe wurde abfiltrirt. Nach dem Eindampfen der klaren Lösung erhielt man blättrige Krystalle von Kalium-Niobfluorid, die nochmals aus reinem Wasser umkrystallisirt wurden.

Diese Krystalle wurden jetzt näher untersucht. Ein Theil derselben wurde mit gebrannter Magnesia gemischt und geglüht. Man erhielt dabei 7,40 p.C. Wasser. Eine andere Portion wurde mit Schwefelsäure eingedampft, das Salz glühend geschmolzen und hierauf mit heissem Wasser behandelt. Dabei blieb A-Sulfat von niobiger Säure ungelöst, welches nach dem Glühen unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak, niobige Säure hinterliess. Dieselbe wog: a) 45,10; b) 44,46. Die Lösung des schwefels. Kalis wurde eingedampft, das zurückgebliebene schwefels. Kali unter Zusatz von kohlens. Ammoniak geglüht und gewogen. Das darin enthaltene Kalium betrug: a) 25,34 p.C.; b) 25,35 p.C. Endlich wurde noch das Fluor aus einer besonderen Probe bestimmt. Man löste dabei das Kalium-Niobfluorid in Wasser, versetzte die Lösung mit Chlorcalcium im Ueberschuss und übersättigte die Flüssigkeit zuerst mit Ammoniak und hierauf mit einem sehr geringen Ueberschuss von Essigsäure. Man erhielt dabei einen Niederschlag, der aus einem Gemenge von Fluorcalcium und niobiger Säure bestand. Nach dem Glühen erhielt man das Gewicht des reinen Fluorcalciums, nach Abzug der beigemengten niobigen Säure, deren Menge durch den vorstehenden Versuch gefunden worden war. Man erhielt dabei: a) 30,49; b) 30,18 Fluor. Auf diese Weise erhielt man aus 2 Proben von Kalium-Niobfluorid von verschiedener Bereitung folgende Bestandtheile:

	a.	b.	Im Mittel
Wasser . . .	7,40	7,40	7,40
Niobige Säure .	45,10	44,46	44,780
Kalium . . .	25,34	25,35	25,345
Fluor	30,49	30,18	30,335

Berechnet man jetzt das Atom-Gew. des Niobiums, nach den im vorstehenden Salze gefundenen Mengen von Kalium und niobiger Säure, nämlich 25,345 Kalium und 44,78 niobiger Säure, unter der Voraussetzung, dass das wasserfrei

weissem Chloride, im Mittel, 48,21 p.C. Chlor und 51,79 p.C. Niob. Bei der Annahme, dass dieses Chlorid nach der Formel Nb_2Cl_3 zusammengesetzt war, erhält man als At.-Gew. des Niobs die Zahl 714,28.

Eine ganz andere Zahl erhält man aber, wenn man das At.-Gew. des Niobs nach Marignac's Analyse des Kalium-Niobflourürs berechnet. Marignac fand in dieser Verbindung Kalium 25,92; Fluor 31,72; Niobium 36,49. Nach diesen Zahlen erhält man, bei der Annahme, dass das wasserfreie Salz nach der Formel $2\,KFl + NbFl_3$ zusammengesetzt war, als At.-Gew. des Niobs die Zahl 686,5. Diese niedrige Zahl erklärt sich dadurch, dass der von Marignac verwendeten niobigen Säure noch viel ilmenige Säure beigemengt war.

Die nach dem oben beschriebenen Verfahren aus dem Columbite von Haddam dargestellte niobige Säure bildete nach dem Glühen des A-Sulfats ein weisses Pulver mit dem spec. Gew. von 4,857.

Vor dem Löthrohre mit Phosphorsalz geschmolzen, entstand, bei vollständiger Sättigung, in der innern Flamme ein anfänglich braunes Glas, das bei gutem Feuer nach und nach rein blau wurde und das auch nach der Abkühlung seine rein blaue Farbe beibehielt. Ein Gemenge von viel niobiger Säure mit wenig Ilmensäure zeigte das eigenthümliche Verhalten dass die Perle in der innern Flamme blau wurde, so lange das Glas noch heiss war, das aber bei der Abkühlung durch Einwirkung der Luft braun wurde.

Gemenge von niobiger Säure mit viel ilmeniger Säure geben braune Gläser, die nicht blau geblasen werden können. Sehr charakteristisch für reine niobige Säure ist endlich noch ihr Verhalten beim Kochen ihres Hydrats mit Salzsäure und Zinn. Da es aber bei dieser Probe sehr viel auf die Proportion der einzelnen Stoffe und auf die Stärke der Salzsäure ankommt, so muss man sich dabei streng an nachstehende Vorschrift halten.

4 Gran der zu untersuchenden Säuren schmelze man mit etwas Kalihydrat, löse das Salz in Wasser, fälle das Hydrat durch Salzsäure und Ammoniak und filtrire. Das abgetropfte,

No. 3 in undeutlichen Krystallen, die grosse Neigung hatten zu effloresciren.

Diese Salze wurden jetzt näher untersucht und dabei dieselbe Methode der Analyse angewandt, die bereits bei der Zerlegung des Kalium-Niobfluorürs angegeben wurde.

Das prismatische Salz No. 1 gab:

Metallsäure 47,41;
Schwefelsaures Kali 51,318 mit 23,038 Kalium;
Fluor 31,82; —
Wasser durch Erhitzen 6,25; aus der Differenz 6,242.

Dieses prismatische Salz war offenbar das bereits von Marignac beobachtete hexagonale Kalium-Metallfluorid mit der Formel $5KFl + 3R_2Fl_3 + n\dot{H}$. Berechnet man daher das Atom-Gew. des in dieser Verbindung enthaltenen Metalls nach der gefundenen Menge von Kalium und Metallsäure, so erhält man für das Metall das Atom-Gew. 684,9. Danach enthalten 47,41 Metallsäure 8,51 Sauerstoff und 38,90 Metall.

Die Verbindung bestand demnach aus:

Metall . . .	38,900
Kalium . . .	23,038
Fluor	31,820
Wasser . . .	6,242
	100,000

Das prismatische Salz No. 1 war daher nach der Formel $5KFl + 3R_2Fl_3 + 6\dot{H}$ zusammengesetzt. Aus dem gefundenen Atom-Gew. des in dieser Verbindung enthaltenen Metalls von 684,9 ergiebt sich, dass dasselbe aus 1 At. Niobium und 2 At. Ilmenium bestand, denn $\left(\frac{713,6 + 2 . 654,7}{3}\right) = 687,3$. Das prismatische Salz No. 1 erhält dadurch die specielle Formel $5KFl + 3(Nb^{1/3} Il^{2/3})_2Fl_3 + 6\dot{H}$. Diese Formel giebt:

			Ber.	Gef.
2Nb	1427,2	4045,0	38,75	38,900
4Il	2618,8			
5K		2444,0	23,41	23,038
14Fl . . .		3273,2	31,38	31,820
$6\dot{H}$ . . .		675,0	6,46	6,242
		10437,2	100,00	100,000

Die in diesem prismatischen Salze enthaltene metallische Säure hatte ein spec. Gew. von 4,733.

Bei der Analyse dieser Krystalle wurde erhalten:
Ilmenige Säure 43,13 mit 35,09 Ilmenium;
Kalium 25,92;
Fluor 31,85;
Wasser aus der Differenz 7,14.

Man erhielt also

Ilmenium . . .	35,09
Kalium . . .	25,92
Fluor	31,85
Wasser . . .	7,14
	100,00

Das blättrige Kalium-Ilmenfluorür bestand also aus $2(2KFl + Il_2Fl_3) + 5\dot{H}$. Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
4Il	2618,8	35,03	35,09
4K	1955,2	26,15	25,92
10Fl	2338,0	31,30	31,85
$5\dot{H}$	562,5	7,52	7,14
	7474,5	100,00	100,00

Die aus diesem Salze abgeschiedene ilmenige Säure hatte ein spec. Gew. von 4,35.

Sie gab beim Kochen mit starker Salzsäure und Zinn eine rein braune Lösung.

Was das spec. Gew. dieser aus Kalium-Ilmenfluorür abgeschiedenen ilmenigen Säure von 4,35 anbelangt, so ist es höher als ich es früher bei verschiedenen Gelegenheiten beobachtet habe. Ich hatte gefunden, dass in dem Columbite von Haddam eine metallische Säure enthalten sei, deren spec. Gew. 5,10 betrug und die durch Behandeln ihres B-Sulfats mit Salzsäure von 1,09 zerfiel in:

Niobige Säure	76,76
Ilmenige Säure	23,24.

Die so dargestellte niobige Säure hatte ein spec. Gew. von 5,17 und die ilmenige Säure von 4,05.

Diese niobige Säure enthielt aber noch Tantalsäure, wesshalb ihr spec. Gew. zu hoch erhalten wurde und die ilmenige Säure enthielt Kieselsäure aus der Natronlauge, wesshalb das

		Tantalsäure	niobige Säure	ilmenige Säure
Tantalsäure	17,36	17,36	—	—
Niobige Säure . . .	51,19	—	51,19	—
Säure im prismatischem Salze	14,53	—	9,23	5,30
Säure im blättrigen Salze	9,93	—	2,75	7,18
Ilmenige Säure aus der Mutterlauge . . .	26,99	—	—	26,99
	120,00	17,36	63,17	39,47

Man erhielt also aus 120 Th. Säuren:

Tantalsäure	17,36
Niobige Säure . . .	63,17
Ilmenige Säure . . .	39,47
	120,00

78,22 Th. Säuren würden also gegeben haben:

Tantalsäure	11,31 = 10,77 ($\ddot{\overline{Ta}}$)
Niobige Säure . . .	41,17
Ilmenige Säure . . .	25,74
	78,22

Der Columbit von Haddam bestand daher aus:

		Sauerstoff		Gef.	Ang.
Zinnsäure	0,40	—			
Wolframsäure . . .	0,26	—			
Tantalige Säure . .	10,77	1,60			
Niobige Säure . .	41,17	7,15	13,54	2,96	3,00
Ilmenige Säure . .	25,74	4,79			
Eisenoxydul . . .	14,06	3,12			
Manganoxydul . .	5,63	1,26	4,57	1	1
Talkerde	0,49	0,19			
	98,52				

Der Columbit von Haddam ist daher nach der Formel $\dot{R}\ddot{\overline{R}}$ zusammengesetzt. $\dot{R} = (\dot{Fe}\dot{Mn})$; $\ddot{\overline{R}} = (\ddot{\overline{Ta}}\ddot{Nb}\ddot{\overline{Il}})$.

5) Ueber die Zusammensetzung des Columbits von Bodenmais.

Bei meiner früheren Untersuchung des Columbits von Bodenmais mit dem spec. Gew. von 6,29 wurde erhalten:

Zinnsäure	0,45
Tantalsäure	25,25
Niobige Säure . . .	41,68
Uebertrag	67,38

Uebertrag	67,38
Ilmenige Säure . . .	14,09
Eisenoxydul	14,30
Manganoxydul . . .	3,85
Kupferoxyd	0,13
	99,75

Bei einer neuen Untersuchung einer anderen Probe dieses Minerals, wobei die darin enthaltenen Metallsäuren durch Krystallisation der Kalium-Metallfluoride geschieden wurden, erhielt ich:

		Sauerstoff		Gef.	Ang.
Zinnsäure	0,36	—			
Tantalige Säure . .	28,12	4,17			
Niobige Säure . .	35,49	6,16	13,38	2,93	3,00
Ilmenige Säure . .	16,38	3,05			
Eisenoxydul . . .	14,11	3,13			
Manganoxydul . .	4,13	0,92	4,57	1	1
Talkerde	1,27	0,50			
Kupferoxyd . . .	0,13	0,02			
	99,99				

Der Columbit von Bodenmais ist daher ebenso wie der von Haddam nach der Formel $\dot{R}\ddot{R}$ zusammengesetzt;

$$\dot{R} = (\dot{Fe}\dot{Mn});\ \ddot{R} = (\ddot{Ta}\ddot{Nb}\ddot{Il}).$$

6) Ueber die Zusammensetzung des Columbits von Grönland.

Der Columbit von Grönland wurde zuerst von Oesten und später von mir untersucht.

Nach Oesten hatte dieses Mineral ein spec. Gew. von 5,375 und bestand aus:

Zinnoxyd	0,17
Metallsäure	77,80
Eisenoxydul	16,52
Manganoxydul . . .	4,95
Kalk	0,39
	99,83

Der von mir untersuchte Columbit von Grönland hatte ein spec. Gew. von 5,40. Die Quantität der Metallsäuren betrug 78,40 p.C. Das spec. Gew. dieser Metallsäuren betrug 4,60. Bei der Behandlung ihres B-Sulfats mit Salzsäure von 1,09 spec. Gew. zerfielen sie in:

Ungelöste Säure . . .	52,76
Gelöste Säure . . .	25,64
	78,40

Als Resultat der Analyse wurde erhalten:

Metallsäure	78,40
Eisenoxydul	16,41
Manganoxydul . . .	4,50
Talkerde	0,60
	99,91

Ausserdem hat kürzlich Marignac angegeben, dass er in einem grönländischen Columbite mit dem spec. Gew. von 5,36 eine geringe Menge Tantalsäure gefunden habe, nämlich 3,30 p.C.

Ich habe gegenwärtig den Columbit von Grönland von Neuem untersucht. Dabei erhielt ich 78,56 p.C. Metallsäuren mit Spuren von Zinnoxyd und 0,56 p.C. tantaliger Säure.

Der Rest von 78 p.C. zerfiel beim Lösen in Salzsäure und Fällen mit schwefelsaurem Kali in

Ungelöste Säure	54,32 Th.
Gelöste Säure	23,68 „

Aus beiden Säuren wurden Kalium-Metallfluoride dargestellt und diese näher untersucht.

Die in Salzsäure ungelöste Säure gab dabei ein Salz von dem 100 Th. gaben:

Metallsäuren 46,00;
Schwefelsaures Kali 56,025 mit 25,15 Kalium;
Fluor 31,06;
Wasser 5,36.

Berechnet man jetzt das Atom-Gew. des in dieser Verbindung enthaltenen Metalls nach der Menge des gefundenen Fluors, so erhält man folgende Zahlen:

Fluor für Kalium	12,03,
Fluor für Metall	19,03.

Das Atom-Gew. der Metallsäure findet man dann durch folgende Gleichung:

$$19{,}03 : 46{,}00 = (3 . 233{,}8) : x$$

und hieraus x = 1695,4.

Da nun die aus obiger Verbindung dargestellten Metall-

		tantalige Säure	niobige Säure	ilmenige Säure
Tantalige Säure	0,56	0,56	—	—
In Salzsäure ungelöste Säure	54,32	—	37,09	17,23
In Salzsäure gelöste Säure .	23,68	—	1,18	22,50
	78,56	0,56	38,27	39,73

Der Columbit von Grönland bestand daher nach dieser neuen Analyse aus:

		Sauerstoff		Gef. Prop.	Ang. Prop.
Zinnoxyd	Spuren				
Tantalige Säure . .	0,56	0,08			
Niobige Säure . . .	38,27	6,64	14,12	2,94	3
Ilmenige Säure . . .	39,73	7,40			
Eisenoxydul . . .	16,54	3,67			
Manganoxydul . . .	5,00	1,12	4,79	1	1
Talkerde	0,06	0,02			
	100,16				

Der Columbit von Grönland ist daher ebenso wie die Columbite von Haddam und Bodenmais, nach der Formel $\dot{R}\bar{\bar{R}}$ zusammengesetzt.

7) Schluss-Bemerkungen über die Darstellung von niobiger Säure und ilmeniger Säure aus Columbiten.

Nach vorstehenden Untersuchungen enthalten die Columbite niobige und ilmenige Säure in folgenden Proportionen:

Columbit von Bodenmais:

		In 100 Th.
Niobige Säure . .	35,49	68,42
Ilmenige Säure . .	16,38	31,58
	51,87	100,00

Columbit von Haddam:

Niobige Säure . .	41,17	61,51
Ilmenige Säure . .	25,74	38,49
	66,91	100,00

Columbit von Grönland:

Niobige Säure . .	38,27	49,07
Ilmenige Säure . .	39,73	50,93
	78,00	100,00

Aus diesen Proportionen ergiebt sich, dass sich die Columbite von Bodenmais und Haddam vorzugsweise zur Darstellung von niobiger Säure und der von Grönland zur Darstellung von ilmeniger Säure eignen.

a) Darstellung von niobiger Säure.

Man bereite auf bekannte Weise aus Columbit A-Sulfat der metallischen Säuren, verwandle dieselben in Hydrat und löse dasselbe noch nass in heisser starker Salzsäure. Dabei nehme man auf 20 Gran Metallsäure 4 Unzen Salzsäure von 1,20 spec. Gew., verdünne die Lösung mit 13 Unzen kochendem Wasser und setze zu dieser Lösung 1 Unze schwefels. Kali. Während der Auflösung des letzteren in der heissen Flüssigkeit und nach dem Erkalten derselben bildet sich ein Niederschlag, der vorzugsweise aus B-Sulfat von niobiger Säure und Tantalsäure besteht, während die ilmenige Säure vorzugsweise in Lösung bleibt. Doch ist dieser Niederschlag nicht ganz frei von ilmeniger Säure. Man muss ihn daher zum zweiten Male in denselben Proportionen von Salzsäure und Wasser lösen und nochmals durch schwefelsaures Kali fällen.

Man glühe dieses zum zweiten Male gefällte B-Sulfat, schmelze die Säure mit Kalihydrat, löse in Wasser und fälle mit Salzsäure und Ammoniak. Das so dargestellte Hydrat löse man noch nass in Flusssäure, versetze die Lösung mit ihrem Aequivalente Fluorkalium und verdünne diese Lösung mit so viel Wasser, dass auf 1 Th. Kalium-Metallfluorid ungefähr 12 Th. Wasser kommen. Dabei scheidet sich sogleich ein krystallinischer Niederschlag von Kalium-Tantalfluorid ab, der aber gewöhnlich durch Kalium-Siliciumfluorid verunreinigt ist. Man lasse dieses Gemenge 24 Stunden bei niedriger Temperatur stehen, damit sich das Kalium-Tantalfluorid gut ausscheide und filtrire nach Verlauf dieser Zeit. Die so erhaltene klare Lösung verdampfe man zum Krystallisiren, löse die erhaltenen Krystalle nochmals in wenig reinem heissen Wasser und krystallisire zum zweiten Male. Die so erhaltenen Krystalle sind jetzt reines Kalium-Niobfluorür.

Die Mutterlaugen können zur Darstellung neuer Mengen von niobiger und ilmeniger Säure benutzt werden, wobei man die darin enthaltenen Säuren einer ganz gleichen Behandlung unterwerfen muss, wie vorstehend beschrieben wurde.

Die Charaktere der reinen niobigen Säure sind:

1) At.-Gew. der Säure 1727,2 und des Metalls 713,6.

2) Spec. Gew. der niobigen Säure 4,857.

3) Rein blaue Färbung der Lösung bei der Zinnprobe, die beim Stehen an der Luft nicht braun werden darf.

4) Blaue Färbung des Phosphorsalzes bei langem Erhitzen der gesättigten Perle in der innern Flamme.

b) Darstellung der ilmenigen Säure.

Die bei vorstehender Darstellung des B-Sulfats der niobigen Säure erhaltenen sauren Lösungen enthalten jetzt die ilmenige Säure im unreinen Zustande. Man fälle dieselbe durch Natronlauge und Ammoniak. Das dabei niederfallende Hydrat der ilmenigen Säure schmelze man mit saurem schwefelsauren Kali unter Zusatz von Fluornatrium und behandle das geschmolzene Salz mit warmem Wasser, wobei A-Sulfat der ilmenigen Säure ungelöst bleibt. Diese Behandlung hat den Zweck, Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd und auch möglicherweise beigemengte Titansäure zu entfernen. Das A-Sulfat der ilmenigen Säure wird jetzt ganz ebenso wie vorstehend angegeben in Kalium-Ilmenfluorür umgewandelt, von dem Kalium-Tantalfluoride geschieden und krystallisirt.

Dabei ist aber zu bemerken, dass das Kalium-Ilmenfluorür einer successiven Krystallisation unterworfen werden muss. Die Krystalle, welche sich zuerst bildeten, enthielten noch auf 2 At. Ilmenium 1 At. Niobium. Hierauf erhielt man Krystalle, die auf 3 At. Ilmenium noch 1 At. Niobium enthielten und erst nachdem sich diese Krystalle abgesetzt hatten, war in der Lösung kein Niobium mehr enthalten. Als Regel gilt daher, dass man die successive Krystallisation des Kalium-Ilmenfluorids so lange fortsetzen muss, bis man Krystalle erhält, deren Säure bei der Zinnprobe eine rein braune Lösung giebt.

Die Säure der Krystalle mit einem Gehalt an Niobium muss wieder der Behandlung mit Salzsäure und schwefelsaurem Kali unterworfen und von neuem in Kalium-Ilmenfluorid umgewandelt und krystallisirt werden.

Die Charaktere der reinen ilmenigen Säure sind:

1) Atom-Gew. der ilmenigen Säure 1609,4, des Ilmeniums 654,7.

2) Spec. Gew. der ilmenigen Säure 4,35.

3) Rein braune Färbung der Lösung bei der Zinnprobe.

4) Braune Färbung des Phosphorsalzes in der inneren Flamme.

XIV.

Ueber einige Verbindungen der Wolframsäure.

Von

Franz Ullik,

Assistenten der Chemie an der technischen Hochschule zu Graz.

(Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Bd. 56. 1867. Juni u. Juli.)

Die Aehnlichkeit, welche im chemischen Charakter zwischen Molybdänsäure und Wolframsäure herrscht, veranlasste mich zu einigen Versuchen mit letzterer Säure. Sie zielten dahin, zu ermitteln, ob für mehrere Salze der Molybdänsäure die bezüglichen Analoga von der Wolframsäure erhalten werden können oder nicht.

Ich hatte erkannt, dass das von mir dargestellte Salz der Molybdänsäure von der Zusammensetzung $KO,2NaO,3MoO_3 + 14HO$ in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem Kalisalze Delafontaine's, dem er die Formel $KO,MoO_3 + 5HO$ gab, übereinstimme, und sah mich zu der Annahme gezwungen, dass beide Körper identisch sind. Es fiel mir dann sogleich auf, dass das von Anthon bereits vor etwa 30 Jahren dargestellte neutrale Kalisalz der Wolframsäure ganz dieselbe Zusammensetzung besitzt, wie jenes Delafontaine'sche Molybdänsäuresalz.

Anthon *) leitete aus seinen Analysen die Formel $KO,WoO_3 + 5HO$ ab, und die Krystallform dieses Salzes, sowie die sonstigen Eigenschaften, wie sie Anthon beschreibt, gleichen denen des Delafontaine'schen und des von mir dargestellten Salzes. Es lag daher der Gedanke nahe, das Anthon'sche Salz könnte etwa auch ein kali- und natronhaltiges Salz der Wolframsäure von analoger Zusammensetzung

*) Dies. Journ. 8, 399.

mit dem betreffenden molybdänsauren Salz und isomorph mit diesem sein, und dass Anthon aus demselben Grunde, nämlich wegen Verwendung natronhaltiger Kalipräparate in einen Irrthum verfiel, wie Delafontaine. In dieser Richtung angestellte Versuche bestätigten meine Vermuthung.

So oft ich auch Wolframsäurehydrat mit der Lösung einer entsprechenden Menge reinen kohlensauren Kali's kochte, oder dieselbe Säure mit der äquivalenten Menge von reinem kohlensauren Kali zusammenschmolz, und die geschmolzene Masse in Wasser löste, sodann die Lösungen zur Krystallisation brachte, erhielt ich nie ein Salz von den Eigenschaften des Anthon'schen, sondern stets ein solches, welches in seiner Zusammensetzung und seinen Eigenschaften mit dem einfachsauren molybdänsauren Kali übereinstimmte. Es tritt in äusserst kleinen Krystallen auf, ist ungemein leicht löslich in Wasser und absorbirt ziemlich rasch Kohlensäure aus der Luft. Nach längerem Liegen an der Luft löst es sich dann auch nicht mehr vollständig auf, sondern hinterlässt bei Behandlung mit Wasser ein schwerlösliches, säurereicheres Salz. Sowie bei der Darstellung des entsprechenden molybdänsauren Salzes erfolgt auch bei der vorhin angegebenen Bereitung dieser Wolframsäureverbindung zunächst aus der erhaltenen Lösung die Abscheidung eines schwerlöslichen, säurereicheren Salzes in glänzenden nadelförmigen Krystallen, und erst bei weiterem Verdampfen krystallisirt das neutrale Salz. Das letztere schmilzt, wie das analoge molybdänsaure, erst bei ziemlich hoher Temperatur, und die geschmolzene Masse zeigt nach dem Erstarren beim Erkalten ein ähnliches Verhalten, nur nicht in so hohem Grade. Schmilzt man ganz kleine Mengen, von einigen Milligrammen, so zerfällt die Masse nach dem vollständigen Erkalten auch in ein weisses, feines Pulver. Bei grösseren Mengen bemerkt man diess nicht, aber während die erstarrte Masse, so lange sie noch warm ist, krystallinische Structur und Glasglanz besitzt, ziemlich hart und fest ist, verliert sie, nach erfolgter Abkühlung, jene Structur und den Glanz, und lässt sich dann zwischen den Fingern leicht zu Pulver zerreiben. Das krystallisirte Salz enthält zwar Wasser, dessen Menge aber sehr gering ist, und welches wohl als

mechanisch eingeschlossen betrachtet werden kann, wofür auch das Decrepitiren beim Erhitzen spricht.

0,9865 Grm. des krystallinischen Salzes gaben 0,0222 Grm. Wasser, was 2,250 Proc. entspricht;

0,9451 Grm. des krystallinischen Salzes gaben 0,0252 Grm. Wasser, was 2,672 Proc. entspricht.

Die Analyse*) des geschmolzenen Salzes gab folgende Resultate:

I. 0,9643 Grm. gaben 0,6820 Grm. Wolframsäure und 0,5222 Grm. schwefelsaures Kali = 0,2823 Kali.

II. 0,9199 von zweiter Bereitung gaben 0,6502 Grm. Wolframsäure und 0,4988 Grm. schwefelsaures Kali, entsprechend 0,2697 Kali.

In Proc.:

	I.	II.	Mittel
Kali	29,275	29,318	29,296
Wolframsäure . .	70,724	70,681	70,702

woraus sich die Formel KO,WoO_3 ergiebt:

	Ber.	Gef.
KO . . .	28,878	29,296
WoO_3**) .	71,122	70,702

Marignac***) weist auch die Existenz eines wasserfreien einfach wolframsauren Kalis nach, welches er dargestellt und analysirt hat.

Das Salz $KO,2NaO,3WoO_3 + 14HO$ erhielt ich nun auf folgende Weise: Entweder durch Zusammenschmelzen von Wolframsäure mit einem Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron (auf ein Aequiv. WoO_3, ein Aequiv. KO,CO_2 und 2 Aequiv. NaO,CO_2), Auflösen der geschmolzenen Masse in Wasser, oder durch Kochen von Wolframsäurehydrat mit der Lösung eines Gemenges der beiden kohlensauren Salze

*) Die Bestimmung der Wolframsäure in diesen, wie in allen folgenden Salzen, geschah nach der Methode von Scheele, durch Abscheidung mittelst Salzsäure in der Weise, wie sie Scheibler (dies. Journ. 83, 281) bei der Analyse der wolframsauren Salze anwendete. In der von der Wolframsäure abfiltrirten Lösung wurden die Basen nach allgemein bekannten Methoden bestimmt.

**) Wo = 92.

***) Dies. Journ. 94, 357.

in dem erforderlichen Verhältnisse, oder durch Behandlung des Wolframsäurehydrates mit einer stark natronhaltigen Kalilauge, so dass letztere vorwaltete. Die erhaltenen Lösungen wurden der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die Verbindung scheidet sich in ziemlich grossen hexagonalen Prismen, gewöhnlich in Combination mit der sechsseitigen Pyramide und der Endfläche ab. Die Krystalle gleichen vollkommen denen des analog zusammengesetzten Molybdänsäuresalzes.

Das Salz ist in kaltem und heissem Wasser leicht löslich. Noch unter der Rothglühhitze schmilzt es zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das geschmolzene Salz löst sich auch im kalten Wasser wieder leicht auf. Ganz dieselben Eigenschaften gibt Anthon bei der Beschreibung seines Kalisalzes $KO,WoO_3 + 5HO$ an. Diese Verbindung lässt sich aber, wenn man mit reinen Präparaten arbeitet, nicht darstellen, und der von Anthon erhaltene Körper ist jedenfalls nichts Anderes als das Wolframsäuredoppelsalz von obiger Zusammensetzung. Berechnet man aus den beiden Formeln $KO,WoO_3 + 5HO$ und $KO,2NaO,3WoO_3 + 14HO$ den procentischen Wassergehalt, so erhält man fast absolut gleiche Zahlen, nämlich aus ersterer Formel 21,624 p.C. aus letzterer 21,609 p.C.

Bei der Analyse des auf oben angegebene Weise dargestellten Salzes wurden folgende Resultate erhalten:

I. 1,1975 Grm. gaben 0,2568 Grm. Wasser, 0,7085 Grm. Wolframsäure und 0,397 Grm. Chlorkalium + Chlornatrium; diese lieferten 0,4770 Grm. Kaliumplatinchlorid, welche 0,1456 Grm. Chlorkalium oder 0,0919 Grm. Kali entsprechen; es bleiben hiermit 0,2514 Grm. Chlornatrium = 0,1332 Grm. Natron.

II. 1,4813 Grm. von anderer Bereitung gaben 0,3114 Grm. Wasser, 0,8851 Grm. Wolframsäure, 0,4873 Grm. Chlorkalium + Chlornatrium, aus diesen wurden erhalten 0,5791 Grm. Kaliumplatinchlorid = 0,1767 Grm. Chlorkalium oder 0,1116 Grm. Kali; es ergaben sich dann 0,3106 Grm. Chlornatrium = 0,1645 Grm. Natron.

III. 1,6440 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 0,3535 Grm. Wasser, 0,9795 Grm. Wolframsäure und 0,5401 Grm.

freiwilligen Verdampfen, so beginnt zunächst, bei einer gewissen Concentration die Abscheidung einer weissen Substanz, welche in Form dünner, glänzender Krusten auftritt, die unter dem Mikroskope, selbst bei 400facher Vergrösserung, keine deutlichen Krystalle wahrnehmen lassen.

Diese Substanz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich, und besteht aus Magnesia, Wolframsäure und Wasser; ich habe dieselbe nicht näher untersucht. Später, nachdem sich bei fortschreitender Verdunstung eine ziemlich bedeutende Menge dieses schwerlöslichen Körpers gebildet hat, beginnt die Abscheidung eines, in deutlichen Krystallen auftretenden Salzes. Dieses krystallisirte Salz hat die Zusammensetzung: MgO,WoO_3+7HO. Filtrirt man die Flüssigkeit, sobald sich Krystalle zeigen, und lässt dann ruhig stehen, so beginnt die Krystallisation auf's Neue, und man erhält dann das Salz von der eben angeführten Zusammensetzung rein, ohne weitere fremde Beimengungen.

Es bildet kleine, glasglänzende Prismen, die entweder lose auftreten, gewöhnlich aber, besonders Anfangs, sich zu warzenförmigen Drusen vereinigen. Es ist luftbeständig, in kaltem Wasser etwas träge, sehr leicht in heissem Wasser löslich. Bei mässiger Hitze verliert es das Wasser und schmilzt selbst bei starker Glühhitze nicht.

Die Analyse lieferte nachstehende Resultate:

I. 0,6637 Grm. des krystallinischen Salzes gaben 0,2009 Grm. Wasser, 0,3849 Grm. Wolframsäure und 0,1893 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,0682 Grm. Magnesia.

II. 1,1993 Grm. von derselben Bereitung gaben 0,7020 Grm. Wolframsäure und 0,3300 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,1190 Grm. Magnesia.

III. 1,0533 Grm. krystallinisches Salz von einer zweiten Bereitung gaben 0,3320 Grm. Wasser, 0,6156 Grm. Wolframsäure und 0,2971 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia = 0,1066 Grm. Magnesia.

IV. 0,8628 Grm. von einer dritten Bereitung gaben 0,2727 Grm. Wasser.

Die procentische Zusammensetzung ist somit:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
Magnesia . . .	10,275	9,922	10,120	—	10,106
Wolframsäure . .	57,993	58,534	58,444	—	58,323
Wasser	31,625	—	31,520	31,606	31,583

woraus sich die Formel $MgO,WoO_3 + 7HO$ ergiebt.

	Ber.	Gef.
MgO . .	10,050	10,106
WoO_3 . .	58,291	58,323
7HO . .	31,659	31,583

Das wasserfreie Salz enthält in Procenten:

	I.	II.	Mittel
Magnesia . .	15,028	14,779	14,903
Wolframsäure .	84,817	85,345	85,081

Die Formel MgO,WoO_3 verlangt 14,706 p.C. Magnesia und 85,294 p.C. Wolframsäure.

Die Existenz dieses Magnesiasalzes der Wolframsäure, welches ganz analog der einfachsauren molybdänsauren Magnesia zusammengesetzt ist, veranlasste mich natürlich zu versuchen, ob sich nicht auch die, den von mir dargestellten Doppelsalzen der Molybdänsäure, nämlich $KO,MgO,2MoO_3 + 2HO$ und $NH_4O,MgO,2MoO_3 + 2HO$ entsprechenden Wolframsäureverbindungen darstellen liessen. Meine Versuche hatten jedoch keinen günstigen Erfolg.

Ich will in Kürze über die erhaltenen Resultate berichten.

Vermischt man concentrirte Lösungen der Salze $MgO,WoO_3 + 7HO$ und KO,WoO_3, so entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist, und aus Magnesia, Kali, Wolframsäure und Wasser besteht. Giesst man verdünnte Lösungen äquivalenter Mengen jener beiden Salze zusammen, so erhält man keinen Niederschlag. Beim Eindampfen der so erhaltenen Flüssigkeit auf dem Wasserbade aber scheidet sich eine dem vorhinerwähnten Niederschlage ähnliche, mehr flockig aussehende, und dieselben Bestandtheile enthaltende Substanz ab. Auch beim freiwilligen Verdampfen der vermischten verdünnten Lösungen der beiden Salze resultirt ein ähnlicher Absatz, der sich anfangs in Form eines dünnen Häutchens, welches sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit bildet, abscheidet.

Bei der Analyse dieser Niederschläge konnte ich keine

übereinstimmenden Resultate erhalten, und es zeigte sich, dass sie keine constante Zusammensetzung hatten.

So erhielt ich bei der Analyse des durch Vermischen der concentrirten Lösungen der betreffenden Salze dargestellten Niederschlages folgende Daten:

Magnesia . . .	6,873	p.C.
Kali	8,869	„
Wolframsäure .	67,381	„
Wasser	15,989	„

Eine andere Portion des auf dieselbe Weise dargestellten Niederschlags gab:

Magnesia . . .	7,77	p.C.
Kali	9,12	„
Wolframsäure .	66,56	„
Wasser	15,933	„

Die weisse Substanz, welche durch freiwilliges Verdampfen der vermischten verdünnten Lösungen erhalten wurde, gab 16,68 p.C. Wasser.

Auf gleiche Weise erhaltene Substanz von einer zweiten Bereitung enthielt 18,577 p.C. Wasser.

Der Niederschlag, welcher durch Vermischen der verdünnten Lösungen und Abdampfen auf dem Wasserbade entstand, lieferte:

I.	Kali	12,883	p.C.
	Wasser	15,004	„

II. Von einer zweiten Bereitung:

Magnesia . . .	5,378	p.C.
Wasser	15,537	„

Am meisten nähern sich diese Resultate einer Zusammensetzung, welche der Formel $KO,MgO,2WoO_3 + 6HO$ entspricht.

KO	13,339
MgO	5,664
$2WoO_3$	65,703
6HO	15,287

Ob wirklich eine derartige Verbindung rein, unter gewissen unbekannten Umständen erhalten werden kann, ob etwa störende Einflüsse die Reinheit beeinträchtigen, und welcher Natur diese Einflüsse sind, konnte ich nicht entscheiden, da ich den Gegenstand aus unten angeführten Gründen nicht

weiter verfolgte. Ich will nur noch erwähnen, dass ich die Beobachtung machte, dass diese durch Vermischen der Lösungen der beiden wolframsauren Salze erhaltenen Flüssigkeiten leicht Kohlensäure aus der Luft absorbiren. Die meisten der Niederschläge brausten auch beim Uebergiessen mit Salzsäure etwas auf, nur jene nicht, welche durch Abdampfen auf dem Wasserbade erhalten wurden. Die Procentgehalte jener Bestandtheile, die ich in letzteren Niederschlägen bestimmt habe, nähern sich auch am meisten den aus obiger Formel berechneten.

Ganz zufällig erhielt ich einmal beim freiwilligen Verdampfen der vermischten verdünnten Lösungen des Kali- und Magnesiasalzes, nachdem beträchtliche Mengen des unlöslichen pulverförmigen Körpers, von dem ich mehrmals abfiltrirte, sich abgeschieden hatten, und als nur noch ein kleiner Rest Mutterlauge vorhanden war, aus dieser sehr kleine, gleichartige Krystalle. Ihre Zusammensetzung entsprach so ziemlich der Formel $KO,MgO,2WoO_3 + 2HO$. Sie waren nicht vollkommen rein, indem ihnen eine, wiewohl sehr geringe Menge des pulverförmigen Niederschlages anhing; auch erhielt ich so wenig davon, dass ich zur Noth eine einzige Analyse machen konnte, welche folgende Werthe gab:

Kali	14,52 p.C.
Magnesia . . .	6,46 „
Wasser	6,48 „

Die Wolframsäurebestimmung verunglückte leider durch ein Versehen.

Die Formel $KO,MgO,2WoO_3 + 2HO$ verlangt folgende procentische Zusammensetzung:

KO	14,853
MgO	6,307
$2WoO_3$	73,163
2HO	5,677.

Aus diesem Ergebniss geht hervor, dass die wolframsaure Magnesia mit wolframsaurem Kali denn doch eine, dem Molybdänsäuredoppelsalz analog zusammengesetzte, Verbindung zu bilden im Stande zu sein scheint, die aber schwierig zu erhalten ist, und nur unter gewissen, genau zu berücksichtigenden Umständen entsteht.

Es gelang mir nicht, jene Krystalle willkürlich darzustellen. Nur noch ein zweites Mal bemerkte ich unter scheinbar gleichen Umständen ihr Auftreten. Die Menge, welche ich erhielt, war so gering, und sie waren überdiess so mit der oft erwähnten pulverförmigen Substanz verunreinigt, dass ich sie nicht zu einer Analyse verwenden konnte. In allen übrigen Fällen, wenn ich die Lösungen freiwillig verdampfen liess, bekam ich nicht eine Spur des krystallisirten Körpers.

Ich stellte wohl mehrere Versuche unter modificirten Umständen an, um die Bedingungen zu ermitteln, welche bei der Darstellung des krystallisirten Salzes einzuhalten wären, allein stets erfolglos.

Die Versuche wurden nicht weiter fortgesetzt, da mir das Material ausging, und ich auch mit anderweitigen Arbeiten beschäftiget bin.

Ich habe eine Reihe von molybdänsauren Salzen dargestellt, deren Zusammensetzung sich durch die allgemeine Formel $MO,8MoO_3 + nHO$ ausdrücken lässt. Es ist mir gelungen, eine analoge Verbindung der Wolframsäure darzustellen, nämlich das Natronsalz:

$$NaO,8WoO_3 + 12HO.$$

Es entsteht, wenn man zu der wässerigen Lösung einer gewogenen Menge von metawolframsaurem Natron soviel einer Salpeter- oder Salzsäure von bekanntem Gehalt hinzusetzt, dass auf zwei Aeq. des Salzes, ein Aeq. NO_5 oder HCl kommen, und die erhaltene Flüssigkeit freiwillig verdampfen lässt. Die Verbindung krystallisirt in schönen, mitunter ziemlich grossen, farblosen, oder etwas gelblich gefärbten Krystallen, welche anscheinend dem monoklinischen Systeme angehören. Man erhält sie leichter, wenn man Salzsäure anwendet, als mittelst Salpetersäure.

Sie sind luftbeständig, besitzen einen in den Wachsglanz geneigten Glasglanz, lösen sich in kaltem Wasser sehr leicht auf und lassen sich aus der Lösung unverändert umkrystallisiren. Die Lösung verhält sich ähnlich, wie die Lösungen der metawolframsauren Salze, indem nämlich Säuren darin keine Niederschläge hervorbringen. Bei mässigem Erhitzen verliert das Salz sein Wasser, und bei starker Glühhitze sintern die

schläge keineswegs reines Wolframsäurehydrat sind, sondern stets geringe Mengen der betreffenden Basis enthalten. Zur Fällung wurde Salzsäure angewendet, und zwar bei dem Natronsalz, verschiedene Mengen der Säure auf dieselbe Menge des Salzes. Aus den Resultaten geht hervor, dass die Niederschläge je nach der Menge der angewandten Säure, verschiedene Zusammensetzung besitzen. Sie dürften vielleicht Gemenge sein von sehr säurereichen Salzen mit Wolframsäurehydrat.

Die Niederschläge wurden nach der Fällung sorgfältig so lange gewaschen, bis das Waschwasser nicht die geringste Reaction mehr auf Chlor zeigte.

Die Bestimmung des Gehaltes an Basis geschah nach den gewöhnlich gebräuchlichen Methoden, nachdem früher die Wolframsäure nach der Methode von Scheele mittelst Salzsäure abgeschieden worden.

Niederschlag I. aus dem Salze $NaO,WoO_3 + 2HO$ erhalten, enthielt im lufttrockenen Zustande:

Natron	2,209 p.C.
Wasser	14,960 „

Die wasserfreie Substanz enthielt 2,598 p.C. Natron.

Niederschlag II. aus demselben Salz erhalten, gab lufttrocken:

Natron	0,972 p.C.
Wasser	12,851 „

Die wasserfreie Substanz enthielt also 1,115 p.C. Natron.

Niederschlag III. aus dem gleichen Salze dargestellt, enthielt, bei 100° getrocknet:

Natron	0,589 p.C.
Wasser	6,046 „

Die wasserfreie Substanz enthielt 0,628 p.C. Natron.

Ein Niederschlag, welcher erhalten wurde durch Fällung einer Lösung des Salzes $MgO,WoO_3 + 7HO$, enthielt, bei 100° getrocknet:

Magnesia	1,05 p.C.
Wasser	7,784 „

XV.

Ueber die typischen und empirischen Formeln in der Mineralogie.

Von

Prof. Dr. v. Kobell.

Die Typentheorie wählt bekanntlich gewisse chemische Verbindungen als Typen für andere, welche mit Austausch ihrer Elemente nach Atomen oder auch Atomgruppen jenen gleichgebildet erscheinen. Die wichtigste Rolle spielt namentlich für die Oxyde und Oxydverbindungen der Typus des Wassers, indem dessen Wasserstoff durch die Elemente solcher Verbindungen, welche nicht Sauerstoff sind, in der Art ersetzt wird, dass von diesen entweder 1 At. auch 1 At. Wasserstoff ersetzt oder dass 1 At. 2 At. Wasserstoff ersetzt oder 3, 4, 6 etc. Diese Ersetzungsfähigkeit verschiedener Elemente hat man deren *Atomigkeit* genannt. So sind Chlor und Fluor einatomig, weil 1 At. derselben 1 At. Wasserstoff ersetzt, ebenso Kalium, Natrium u. a.; dagegen sind Sauerstoff, Schwefel, Calcium, Magnesium etc. zweiatomig und ersetzt 1 At. derselben 2 At. Wasserstoff; Silicium ist vieratomig, Aluminium sechsatomig u. s. w.

Die neuere Chemie hat die Atomigkeit der verschiedenen Elemente oder auch gewisser Gruppen derselben (Radicale) ausgemittelt und danach chemische Formeln entworfen und sind die in der Natur vorkommenden Silicate von ihr dem Typus des Wassers zugetheilt oder auf analog gebildete Kieselsäuren (Kieselsäurehydrate) bezogen werden.

Es entsteht nun die Frage, ob es für die Mineralogie zweckmässig sei, ihre bisherigen chemischen Formeln aufzugeben und die neuen der Typentheorie einzuführen. Eine Betrachtung der Silicate in dieser Beziehung dürfte zur Beantwortung dienen.

Was zunächst das Hypothetische an den älteren und neueren Formel betrifft, so haben beide daran gleichen Antheil, denn in welchem Zustande die Elemente in einer chemischen Verbindung wirklich vorhanden, wissen wir nicht,

und die Begriffe der Atomigkeit und die Aufstellung der Radicale haben das Gebiet der Hypothesen eher erweitert als verringert *).

Es handelt sich daher bei den Formeln wesentlich darum, mit Hilfe von Hypothesen solche zu geben, welche der Art und dem Verhalten der betreffenden Verbindung möglichst entsprechen und geeignet sind, eine Vergleichung mit andern in einfacher Weise zu vermitteln, auch Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Analysen zu geben und unwahrscheinliche Verhältnisse als solche zu kennzeichnen. Dabei offenbaren sich gewisse Gesetze, welche an den einfacheren Verbindungen zunächst erkannt, in den complicirteren wiedergefunden werden und die Combinationen regeln und beschränken.

Wenn die Mathematik angiebt, wie aus einer bestimmten Krystallform alle übrigen, die man kennt oder die man haben will, abgeleitet werden können, so offenbart sie damit kein Naturgesetz, und wenn jedes Silicat, auch ein ganz willkürlich erdachtes, auf eine Siliciumsäure bezogen und dem Typus des Wassers zugetheilt werden kann, so ist damit ebensowenig ein Naturgesetz angezeigt. Das ist aber nach den neueren Anschauungen bei den Silicaten der Fall.

Weltzien **), welcher den grössten Theil der bekannten Silicate berechnet und nach der Anzahl der Siliciumatome classificirt hat, führt über 100 Siliciumsäuren (Kieselerdehydrate) an und darunter Reihen von gleichem Siliciumgehalt, deren gesammte Sauerstoffatome sich in fortlaufenden Zahlen von 15 bis 28 und von 19 bis 36 steigern; diese Säuren sind, ein Paar ausgenommen, sämmtlich hypothetisch und da keine Schranke besteht, dergleichen noch mehr anzunehmen, so erscheint jedes Silicat als gesetzmässig gebildet, wenn es auch ganz beliebig construirt ist. Da nämlich die Atomigkeit der in den Silicaten vorkommenden Elemente doppelt so gross genommen ist, als die Zahl der Sauerstoffatome, welche sich mit ihnen im Silicat verbinden, so muss immer eine Mischung vom Typus des Wassers entstehen. So ist

---

*) Vergl. Wittstein, „Widerlegung der chemischen Typenlehre. München 1862".

**) Systematische Uebersicht der Silicate. Giessen 1864.

Bei einer Reihung der Silicate nach der Zahl der Silicium-Atome kämen diese Mischungen weit auseinander, obwohl sie sich so nahe stehen, dass die Differenz als unwesentlich betrachtet werden muss. Dieses Nahestehen tritt aber beim Anblick der Formel nicht sogleich hervor. Sucht man dagegen, nach der bisher üblichen Weise eine Formel für das letztere Silicat, wie es vorliegt, so gelangt man zu keiner annehmbaren und hat keinen Grund eine solche Verbindung als eigenthümliche Species anzuerkennen. Es ist gewiss, dass das Vertheilen der Kieselerde unter die Basen nach den üblichen Formeln sehr verschiedene Ansichten zulässt und schwer zu erweisen, ob diese oder jene berechtigter sei, das Umgehen solcher Schwierigkeit, indem man nur die Zahl der Atome der constituirenden Elemente angiebt, entspricht aber noch weniger, denn bei jener Vertheilung wird man wenigstens auf gewisse Unwahrscheinlichkeiten der Auffassung aufmerksam gemacht, bei der blossen Angabe der Zahl der Atome und des höchst elastischen Typus aber nicht.

Was die Reactionen und die Vorgänge bei chemischen Zersetzungen betrifft, so lassen sich diese mit den typischen Formeln in vielen Fällen einfacher erklären als mit den nichttypischen und bieten auch jene mannigfaches Material zu interessanten Speculationen, gleichwohl stehen sie in anderen Beziehungen den letzteren nach. Die nichttypischen Formeln zeigen die näheren Verbindungen der Elemente, wie sie durch die Analyse zur Charakteristik der Verbindung in Betracht kommen, während man sie aus den typischen meistens erst herstellen muss und wie dieses zu geschehen habe, muss man anderswoher wissen und giebt das Zeichen darüber keinen Aufschluss. Wer den Leucit als ein Silicat erkennen will, muss aus ihm Kieselerde darstellen und die Formel $\dot{Ka}\bar{\ddot{Si}} + \dddot{Al}\bar{\ddot{Si}}_3$ oder $\dot{Ka}_3\dddot{Si}_2 + 3\dddot{Al}\dddot{Si}_2$ zeigt diese Kieselerde unmittelbar an; nach der typischen Formel muss er wissen, dass dem Silicium, welches sie angiebt, so viel von dem Collectiv-Sauerstoff der ganzen Verbindung angehört, dass es zur Kieselerde wird und während die gewöhnlichen Formeln ohne weitere Betrachtungen und Erwägungen sagen ob in der Kieselerde 2 oder 3 At. Sauerstoff angenommen seien, ist

treten und ersetzen, sondern an die Stelle von a Atomen des einen Körpers können b Atome eines anderen treten ohne Aenderung der Form, wenn die sich ersetzenden Mengen chemisch gleichwerthig oder äquivalent sind.

So ist nach ihm $\overset{II}{R}_3\overset{IV}{Si}_3\overset{II}{O}_9$ isomorph oder isomorpher Vertreter von $\overset{II}{R}_3\overset{VI}{Al}_2\overset{II}{O}_9$ und werden $3\overset{IV}{Si}$ durch $2\overset{VI}{Al}$ ersetzt, indem beide 12 chemische Einheiten repräsentiren, ebenso ist $3\overset{II}{R}$ isomorph mit $\overset{VI}{\underline{Fe}}$; $3\overset{VI}{\underline{Fe}}$ isomorph mit $9\overset{II}{R}$; $\overset{II}{R}\overset{VI}{Al}$ isomorph mit $\overset{IV}{Si}_2$; $\overset{II}{R}_2\overset{VI}{Al}_4 = 7\overset{IV}{Si}$ etc.

Die Formeln für den Anorthit und Albit schreibt Streng, um eine allgemeine Uebereinstimmung derselben zu erzielen, wie folgt:

$$\text{Anorthit} = \left.\begin{matrix}\overset{II}{R}\overset{VI}{Al}\\ \overset{II}{R}\overset{VI}{Al}\end{matrix}\right\}\overset{IV}{Si}4\,\overset{II}{O}16$$

$$\text{Albit} = \left.\begin{matrix}\overset{II}{R}\overset{VI}{Al}\\ \overset{IV}{Si}2\end{matrix}\right\}\overset{IV}{Si}4\,\overset{II}{O}16$$

und leitet die zwischenliegenden Feldspathe aus der Vertretung von $\overset{II}{R}\overset{VI}{Al}$ und $\overset{IV}{Si}2$ in verschiedenen Verhältnissen ab.

Für den Mejonit, Sarkolith und Humboldtilith, welche isomorph, schreibt Streng:

$$\text{Mejonit} = \left.\begin{matrix}\overset{II}{R}6\\ \overset{VI}{Al}2\end{matrix}\right\}\overset{VI}{Al}2\,\overset{IV}{Si}9\,\overset{II}{O}36$$

$$\text{Sarkolith} = \left.\begin{matrix}\overset{II}{R}6\\ \overset{II}{R}3\\ \overset{VI}{Al}\end{matrix}\right\}\overset{VI}{Al}2\,\overset{IV}{Si}9\,\overset{II}{O}36$$

$$\text{Humboldtilith} = \left.\begin{matrix}\overset{II}{R}6\\ \overset{II}{R}6\end{matrix}\right\}\overset{VI}{Al}2\,\overset{IV}{Si}9\,\overset{II}{O}36$$

Dem Epidot und Orthit, welche mit dem Mejonit von analoger Zusammensetzung aber von sehr verschiedener Krystallisation, giebt er nachstehende Formeln, obwohl sie unter die vorhergehenden eingereiht werden können:

dass es zur Zeit kein Bedürfniss sei, die typischen oder auch die empirischen Formeln statt der bisherigen in die Mineralogie einzuführen.

XVI.

Ueber Hatchettsbraun und über ein Trinatriumkaliumferrocyanür.

Von

Franz Reindel.

Von der allgemein geltenden Anschauung ausgehend, das mit überschüssiger Kupferlösung gefällte Hatchettsbraun sei Cu_4Cfy, benutzte ich dasselbe zur Darstellung von mehreren Pfunden prachtvoller Krystalle von vermeintlichem Natriumferrocyanür. Nach mehr als einjährigem Aufbewahren konnte ich an den Krystallen nichts von der in Gerhardt's Lehrb. der org. Chemie Bd. 1, 374 angegebenen leichten Verwitterbarkeit bemerken und das machte mich einigermaassen bedenklich. Ich sah mich veranlasst mehrere Wasserbestimmungen und eine Prüfung auf Kali vorzunehmen. Diese letztere führte ich auf eine Weise aus, welche ich für die beste hielt, die aber vollkommen geeignet war, das etwa vorhandene Kali *nicht* zu finden. Ich fällte nämlich das Ferrocyanür mit überschüssigem Chlorkupfer, filtrirte, schlug das Kupfer mit HS nieder, dampfte ein und suchte das Kali mit Platinchlorid. Ich habe mich überzeugt, dass mit Zuhilfenahme des Mikroskops auch die geringsten Spuren von Kali erkannt werden können durch das äusserst charakteristische Aussehen des $KCl.PtCl_2$ *); im vorliegenden Falle war kein Kalium zugegen. Die Formel $Na_4Cfy,24HO$ erfordert 40,16 p.C. Wasser, mein Natriumferrocyanür dagegen lieferte folgende Ergebnisse:

---

*) Die Krystalle sind wirklich Oktaëder und nicht, wie ich vor einiger Zeit angegeben, hexagonale Doppelpyramiden.

ch 36,93 und 36,75 p.C. Cyan; das $K_4Cfy6HO$ verlangt von 36,89. Vor 14 Jahren, als ich zum ersten Male das ali in Ferrocyanüren bestimmen musste, wählte ich zwei iege, nämlich die Fällung mit Kupferchlorid und die Zerörung mit salpetersaurem Ammoniak. Im ersteren Falle rhielt ich, ohne mir davon Rechenschaft geben zu können, mer zu *wenig* Kali. — Sehr gespannt bin ich auf das Verulten des reinen Natriumferrocyanürs zu Kupferlösungen und n Eisenchlorid.

Das Trinatriumkaliumferrocyanür kann erhalten werden:

1) durch Behandlung von $\left.\begin{matrix}K\\Fe_3\end{matrix}\right\}Cfy$ mit NaO;

2) durch Behandlung von Hatchettsbraun mit NaO oder NaS;

3) durch Behandlung von Trizinkkaliumferrocyanür mit NaO;

4) durch Behandlung von Na_2Cfy mit Kali und Milchzucker oder Weingeist.

Die Identität dieser durch so verschiedene Darstellungsarten gewonnenen Producte habe ich unzweifelhaft nachgewiesen:

a) durch Wasser- und Cyanbestimmungen;

b) durch die Krystallisation unterm Mikroskop. Wohl wenige Körper möchten schöner und leichter als $\left.\begin{matrix}K\\Na_3\end{matrix}\right\}Cfy$ krystallisiren;

c) durch das Verhalten zu Weingeist. Löst man das auf irgend eine Weise gebildete Trinatriumkaliumferrocyanür in heissem Wasser auf und setzt Weingeist zu, so scheidet sich im ersten Augenblick eine ölartige Schichte aus, welche sogleich zu weissen Nadeln und grösseren Säulenformen erstarrt.

Das Trinatriumkaliumferrocyanür ist glasglänzend, von hellgelber Farbe, schmeckt salzig-bitter und löst sich bei 10° in 4,4 Th., bei 100° in viel weniger Wasser. Im geheizten Zimmer hatten 0,565 nach 4 Tagen 0,0005 am Gewichte verloren; in flachen Uhrschalen wird schon nach 48 Stunden der

ferrocyanür mit 0,337 von chemisch reinem Kupferchlorid ($K_4Cfy6HO : 4CuCl,2HO = 0,418 : 0,337$) einige Stunden in gelinder Wärme und untersuchte den andern Tag das Filtrat. Dieses enthielt Kupfer und zwar *so viel*, dass es 0,13 $K_4Cfy6HO$ völlig zersetzte. Nun wurden auf dieselbe Weise 0,5 $K_4Cfy6HO$ und 0,302 $CuCl,2HO$ mit einander in Berührung gebracht ($K_4Cfy6HO : 3CuCl,2HO = 0,5 : 0,302$) und das Resultat war, dass weder von Blutlaugensalz noch von Kupferchlorid eine Spur gefunden werden konnte. Das Hatchettsbraun ist also, auch wenn es mit einem Ueberschuss von Kupferlösung gefällt worden ist, nicht Cu_4Cfy, sondern $\left.\begin{matrix}Cu_3\\K\end{matrix}\right\}Cfy$. Um dessen Wassergehalt zu bestimmen, wurde es mehrere Wochen mit heissem Wasser ausgewaschen und dann an der Luft getrocknet. Nach 14 Tagen ergab sich im Mittel 26,7 p.C. Aq. nach 4 Wochen 24,21 und nach 2 Monaten 24,17 p.C. Wasser, Die Formel:

$$\left.\begin{matrix}Cu_3\\K\end{matrix}\right\}Cfy.12HO$$

welche ich für das Hatchettsbraun aufstelle, erfordert 23,78 p.C. Wasser. Beim Trocknen muss eine über 110° gehende Temperatur unbedingt vermieden werden, weil bei 130—140° theilweise Zersetzung eintritt.

Dass ich bei meinen bisherigen Bestimmungen des Cyangehalts von Ferrocyanüren befriedigende Resultate erhalten konnte, trotzdem ich immer der Ansicht war, das Hatchettsbraun sei Cu_4Cfy, erklärt sich einfach aus der Ursache, dass Cu_4Cfy und $\left.\begin{matrix}Cu_3\\K\end{matrix}\right\}Cfy$ in ihren Aequivalenten 338,8 und 346,3 sehr wenig verschieden sind. Bei Anwendung von 0,1 bis 0,15 Substanz betrug der Berechnungsfehler nur $^1/_3$ p.C. Es war mir jetzt neuerdings interessant, mit reinem $K_4Cfy6HO$ (das eine Wassermenge von 12,71 statt 12,77 ergab) einige Cyanbestimmungen vorzunehmen:

0,1412	$K_4Cfy6HO$ ergaben	0,1162	Hatchettsbraun
0,1483	„ „	0,1210	„

Berechnet man diese Zahlen auf $\left.\begin{matrix}K\\Cu_3\end{matrix}\right\}Cfy$, so ergeben

sich 36,93 und 36,75 p.C. Cyan; das $K_4Cfy6HO$ verlangt davon 36,89. Vor 14 Jahren, als ich zum ersten Male das Kali in Ferrocyanüren bestimmen musste, wählte ich zwei Wege, nämlich die Fällung mit Kupferchlorid und die Zerstörung mit salpetersaurem Ammoniak. Im ersteren Falle erhielt ich, ohne mir davon Rechenschaft geben zu können, immer zu *wenig* Kali. — Sehr gespannt bin ich auf das Verhalten des reinen Natriumferrocyanürs zu Kupferlösungen und zu Eisenchlorid.

Das Trinatriumkaliumferrocyanür kann erhalten werden:

1) durch Behandlung von $\left.\begin{matrix}K\\Fe_2\end{matrix}\right\}Cfy$ mit NaO;

2) durch Behandlung von Hatchettsbraun mit NaO oder NaS;

3) durch Behandlung von Trizinkkaliumferrocyanür mit NaO;

4) durch Behandlung von Na_3Cfy mit Kali und Milchzucker oder Weingeist.

Die Identität dieser durch so verschiedene Darstellungsarten gewonnenen Producte habe ich unzweifelhaft nachgewiesen:

a) durch Wasser- und Cyanbestimmungen;

b) durch die Krystallisation unterm Mikroskop. Wohl wenige Körper möchten schöner und leichter als $\left.\begin{matrix}K\\Na_3\end{matrix}\right\}Cfy$ krystallisiren;

c) durch das Verhalten zu Weingeist. Löst man das auf irgend eine Weise gebildete Trinatriumkaliumferrocyanür in heissem Wasser auf und setzt Weingeist zu, so scheidet sich im ersten Augenblick eine ölartige Schichte aus, welche sogleich zu weissen Nadeln und grösseren Säulenformen erstarrt.

Das Trinatriumkaliumferrocyanür ist glasglänzend, von hellgelber Farbe, schmeckt salzig-bitter und löst sich bei 10° in 4,4 Th., bei 100° in viel weniger Wasser. Im geheizten Zimmer hatten 0,565 nach 4 Tagen 0,0005 am Gewichte verloren; in flachen Uhrschalen wird schon nach 48 Stunden der

ganze Wassergehalt, im Betrage von 36,07 p.C., von Schwefelsäure aufgenommen. Die Cyananalysen entzifferten:

0,2142 Substanz = 0,1545 $\left.\begin{matrix}K\\Cu_3\end{matrix}\right\}Cfy$ = 31,13 Cyan oder 42,30 Ferrocyan.

0,163 Substanz = 0,1175 $\left.\begin{matrix}K\\Cu_3\end{matrix}\right\}Cfy$ = 30,91 Cyan oder 42,00 Ferrocyan.

Die Formel $\left.\begin{matrix}K\\Na_3\end{matrix}\right\}Cfy18HO$ erfordert:

36,00 Wasser,
31,20 Cyan.

In folgenden Ferrocyanüren ist bemerkenswerth das Steigen der Krystallwasserquantitäten mit zunehmendem Natriumgehalte:

$\left.\begin{matrix}K_3\\Na\end{matrix}\right\}Cfy.7HO;$

$\left.\begin{matrix}K_2\\Na_2\end{matrix}\right\}Cfy.16HO;$

$\left.\begin{matrix}K\\Na_3\end{matrix}\right\}Cfy.18HO;$

$Na_4Cfy.24HO.$

Notizen.

1) K_3Cfy und BaO,NO_5. Löst man 1 Aeq. rothes Blutlaugensalz und 3 Aeq. von salpetersaurem Baryt in möglichst wenig heissem Wasser auf und lässt krystallisiren, so scheidet sich nur salpetersaurer Baryt ab.

2) K_3Cfy und MgO,NO_5. Diese zwei Körper zersetzen einander auf krystallochemischem Wege mit grösster Leichtigkeit. Es scheidet sich Salpeter ab; beim Verdunsten oder Eindampfen bildet sich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine braune Kruste, welche trotz aller Mühe nicht krystallisirt werden konnte. Unterm Mikroskop zeigt die verdunstete Lösung kleine Körnchen. Der Körper ist jedenfalls $\left.\begin{matrix}K\\Mg_2\end{matrix}\right\}Cfy$; er zeigt nämlich nach 4maliger Auflösung und Abscheidung noch entschiedenen Kaliumgehalt. Dieser kann, wie in allen

aun dar, indem man diesen in dem 8 bis 10fachen Gewichte
asser kochend löst und die Lösung in ihr gleiches oder
oppeltes Volumen Weingeist von 80 p.C. eingiesst oder ein-
ltrirt. Den nach dem völligen Erkalten abgeschiedenen
laun behandelt man nochmals auf dieselbe Weise, wäscht
hn schliesslich auf dem Filtrum mit Weingeist aus und stellt
ine kalt gesättigte Lösung als Prüfungsflüssigkeit davon her.

Den zu prüfenden Ultramarin wäscht man mit Wasser
aus, trägt eine kleine Menge, mit Carragheenschleim ange-
rührt, wie angegeben, auf Papier auf, und führt die Prüfung
so aus, dass man einerseits einen Tropfen der Normalalaun-
lösung, andererseits der Normalschwefelsäure auftropft. Wirkt
die Säure in der von mir früher angegebenen Weise, während
der Alaun in derselben oder in längerer Zeit unwirksam
bleibt, so ist der geprüfte Ultramarin brauchbar. Die gleich-
zeitige Anwendung einer Normalsäure ist auch beim regel-
mässigen Gebrauche des Ultramarinpapieres zu empfehlen,
weil dadurch das Urtheil leichter und sicherer wird.

Auf die angeführte Weise habe ich verschiedene Ultra-
marinsorten, theils rein blaue, theils röthlich-blaue, untersucht
und brauchbar gefunden. An der Empfindlichkeit gegen Säuren
konnte auch von vorn herein kaum gezweifelt werden, da
dieselbe das am meisten charakteristische Merkmal des Ultra-
marins ausmacht. Prückner (Polyt. Centralbl. 1855, S. 317)
hat zwar beobachtet, dass Ultramarin durch wiederholtes
Glühen im *verschlossenen* Raume säurefest wird. Er wird aber
zugleich auch blassblau und würde schon deshalb nicht mehr
Handelswaare sein können. Käme demnach Ultramarin von
hinreichender Farbentiefe im Handel vor, welcher durch Säu-
ren nicht angegriffen wird, so dürfte er sich wohl bei genauer
Untersuchung als mit kohlensaurem Kalk oder einer anderen
basischen Substanz vermischt erweisen. Ein solcher Ultra-
marin würde aber dennoch nicht mit Recht säurefest genannt
werden.

Von *vorn herein* weniger unzweifelhaft ist die Alaun-
beständigkeit *des Ultramarins*. In den mir bekannten Angaben
darüber von Büchner und Anderen (Polyt. Centralbl. 1854,
S. 1520, 1858, S. 1581, 1864, S. 1090) wird zwar entweder

XVII.

Ueber die Bereitung des Ultramarinpapiers und das Verhalten des neutralen Alauns gegen Ultramarin und unterschwefligsaures Natron.

Von

W. Stein.

In meiner ersten Mittheilung über das Ultramarinpapier (Polyt. Centralblatt, 1867 S. 1521) habe ich nur Bezug genommen auf ein in der Dresdner Papierfabrik verfertigtes derartiges Papier. Man kann sich indessen ein solches leicht selbst darstellen, wenn man Ultramarin, mit einem passenden Klebmittel angerührt, auf Papier mit Hülfe eines breiten Haarpinsels gleichförmig aufträgt. Letzteres ist von besonderer Wichtigkeit, und desshalb kann man nur ungeleimtes Papier benutzen, da auf geleimtem die gleichmässige Vertheilung schwierig ist. Bei der Wahl des Klebmittels hat man darauf zu sehen, dass dasselbe die Einwirkung der zu prüfenden Flüssigkeiten nicht wesentlich verlangsamt, noch selbst durch Säuerung eine allmähliche Zersetzung des Ultramarins veranlasst. Nach verschiedenen Versuchen bin ich bei Carragheenschleim stehen geblieben, wie man ihn durch Abkochung von 1 Th. Carragheen mit 30 bis 40 Th. Wasser erhält. Das erforderliche Verhältniss zwischen Ultramarin und Schleim findet man leicht, und man kann durch Abänderung desselben, aber auch schon durch die Art des Aufstreichens sich ein dunkleres oder blasseres Papier herstellen. Das fertige Papier trocknet man an der Luft oder in künstlicher Wärme und schneidet es in Stücke, wie Lakmuspapier.

Um den Ultramarin auf seine Tauglichkeit zu prüfen, braucht man einen vollkommen neutralen (und eisenfreien) Alaun und eine titrirte Schwefelsäure, deren Gehalt innerhalb der von mir angegebenen Grenzen verschieden gewählt werden kann, je nachdem man bei dem Gebrauche des Ultramarinpapieres eine grössere oder geringere Genauigkeit verlangt. Den neutralen Alaun stellt man aus käuflichem Kali-

alaun dar, indem man diesen in dem 8 bis 10fachen Gewichte Wasser kochend löst und die Lösung in ihr gleiches oder doppeltes Volumen Weingeist von 80 p.C. eingiesst oder einfiltrirt. Den nach dem völligen Erkalten abgeschiedenen Alaun behandelt man nochmals auf dieselbe Weise, wäscht ihn schliesslich auf dem Filtrum mit Weingeist aus und stellt eine kalt gesättigte Lösung als Prüfungsflüssigkeit davon her.

Den zu prüfenden Ultramarin wäscht man mit Wasser aus, trägt eine kleine Menge, mit Carragheenschleim angerührt, wie angegeben, auf Papier auf, und führt die Prüfung so aus, dass man einerseits einen Tropfen der Normalalaunlösung, andererseits der Normalschwefelsäure auftropft. Wirkt die Säure in der von mir früher angegebenen Weise, während der Alaun in derselben oder in längerer Zeit unwirksam bleibt, so ist der geprüfte Ultramarin brauchbar. Die gleichzeitige Anwendung einer Normalsäure ist auch beim regelmässigen Gebrauche des Ultramarinpapieres zu empfehlen, weil dadurch das Urtheil leichter und sicherer wird.

Auf die angeführte Weise habe ich verschiedene Ultramarinsorten, theils rein blaue, theils röthlich-blaue, untersucht und brauchbar gefunden. An der Empfindlichkeit gegen Säuren konnte auch von vorn herein kaum gezweifelt werden, da dieselbe das am meisten charakteristische Merkmal des Ultramarins ausmacht. Prückner (Polyt. Centralbl. 1855, S. 317) hat zwar beobachtet, dass Ultramarin durch wiederholtes Glühen im *verschlossenen* Raume säurefest wird. Er wird aber zugleich auch blassblau und würde schon desshalb nicht mehr Handelswaare sein können. Käme demnach Ultramarin von hinreichender Farbentiefe im Handel vor, welcher durch Säuren nicht angegriffen wird, so dürfte er sich wohl bei genauer Untersuchung als mit kohlensaurem Kalk oder einer anderen basischen Substanz vermischt erweisen. Ein solcher Ultramarin würde aber dennoch nicht mit Recht säurefest genannt werden.

Von vorn herein weniger unzweifelhaft ist die Alaunbeständigkeit des Ultramarins. In den mir bekannten Angaben darüber von Büchner und Anderen (Polyt. Centralbl. 1854, S. 1520, 1858, S. 1581, 1864, S. 1090) wird zwar entweder

geradezu die Voraussetzung gemacht, dass der Alaun nur durch einen Gehalt an freier Säure zersetzend auf den Ultramarin wirkt, oder es ist wenigstens nicht angeführt, dass vollkommen neutraler Alaun zu den Versuchen angewendet worden sei. Wenn indessen die Entstehungsweise, wie die Erscheinungen, unter denen der Ultramarin durch Säuren zersetzt wird, auf die Anwesenheit von Sulfuret und unterschwefligsaurem Salze unter seinen Bestandtheilen hinweisen, so liegt die Möglichkeit einer Zersetzbarkeit desselben durch Alaun nicht allzufern. Durch meine bisherigen Beobachtungen wird dieselbe für vollkommen neutralen Alaun nicht bestätigt; ich habe aber dennoch einige Versuche angestellt, um das Verhalten des neutralen Alauns gegen unterschwefligsaures Natron etwas näher kennen zu lernen; u. A. den folgenden: $^1/_{10}$ At. des ersteren = 4,744 und $^3/_{10}$ At. des letzteren = 3,720, wurden, jedes Salz besonders, in einer mehr als hinreichenden Menge Wasser gelöst und die Lösungen kalt mit einander vermischt. (Ich glaubte hierbei, im Vergleich zu früheren Versuchen, zu bemerken, dass eine Abscheidung von Schwefel langsamer erfolgte, wenn ein Ueberschuss von Alaun in der Flüssigkeit war, als umgekehrt; doch habe ich diese Erscheinung nicht weiter verfolgt.) Nachdem die Vermischung einige Zeit stattgefunden hatte, zeigte sich eine leichte Trübung, wie es auch H. Rose in seinem Handbuche der qualitativen Analyse andeutet. Nach drei Tagen wurde durch ein gewogenes Filtrum filtrirt, ausgewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Das Gewicht des ausgeschiedenen Schwefels, der sich als frei von Thonerde erwies, betrug nur 0,0055, d. h. ungefähr den 90. Th. der Menge, welche bei vollständiger Zerlegung der unterschwefligen Säure in Schwefel und schweflige Säure hätte ausgeschieden werden können und 0,480 betragen haben würde. Diese so geringe Menge erregte in mir Zweifel darüber, ob mein Alaun nicht trotz der damit vorgenommenen Reinigung noch Spuren freier Schwefelsäure enthalten habe. Ich versetzte daher die Lösung desselben mit Natronhydrat bis zu bleibender Trübung, filtrirte und vermischte sie mit der Lösung von unterschwefligsaurem Natron. Auch in diesem Falle trat eine schwache Trübung ein wie

z. B. das Schwefeleisen mit dem Schwefelkalium; es bildet ein ungefärbtes Sulfosalz. Durch Oxydiren, Chloriren Zuführung von schwefliger Säure geht wahrscheinlich Schwefelnatrium ganz oder theilweise in unterschweflig-es Salz über, und das dunkelfarbige Schwefelaluminium frei, welches dem Ultramarin seine Farbe giebt. Da sen diese Hypothese mit einigen Beobachtungen Ritter's lyt. Centralbl. 1860, S. 1597) noch nicht in Einklang zu gen ist, so beschränke ich mich darauf, sie hier nur zu ähnen, indem ich die Bemerkung beifüge, dass, wenn sie ung wäre, die Unzersetzbarkeit des im Ultramarin enthal-nen Sulfurets durch neutralen Alaun selbstverständlich sein würde.

Zuletzt füge ich noch folgende Bemerkungen hinzu *über das Verhalten des Essigsäurehydrats zu den Lösungen von schwefel-saurer Thonerde, Kalialaun, Chromalaun und schwefelsaurem Eisenoxyd.*

Setzt man einer nicht zu verdünnten Lösung von schwefel-saurer Thonerde Essigsäurehydrat zu, so entsteht ein Nieder-schlag, der, anfänglich durch Umschütteln wieder verschwin-dend, bei weiterem Zusatze der Säure bleibend wird. Aus concentrirten Lösungen, welche hierbei vollständig erstarren, fällt auf diese Weise die Thonerde so vollständig aus, dass Ammoniak in dem Filtrat nur noch eine schwache Trübung hervorbringt. Der Niederschlag erwies sich bei der quantita-tiven Analyse als unveränderte schwefelsaure Thonerde.

In einer Lösung von Kalialaun entstand durch Essig-säurehydrat ebenfalls ein Niederschlag, der jedoch auf seine Zusammensetzung nicht näher untersucht wurde. Eine Lösung von Chromalaun erstarrte, wie die Lösung von schwefelsaurer Thonerde. Dagegen wurde schwefelsaures Eisenoxyd aus seiner Lösung nicht abgeschieden.

---

thialdin, welches beim Erhitzen mit Wasser wieder C_2H_4O giebt und $CH_2(NH_4)NS_2$. Die Reactionen sind:

$$CH_2(NH_4)NS_2 + 2C_2H_4O = CH_2(NC_4H_6)NS_2 + 2H_2O;$$
$$CH_2(NC_4H_6)NS_2 + 2H_2O = CH_2(NH_4)NS_2 + 2C_2H_4O.$$

Beim Schütteln einer rohen alkoholischen Auflösung von Aethaldehyd (erhalten beim Destilliren von Alkohol mit Braunstein und Schwefelsäure, und Destilliren über ClCa) mit $CH_2(NH_4)NS_2$ bildet sich Carbothialdin sehr leicht; auch giebt eine wässerige Auflösung von $CH_2(NH_4)NS_2$ und C_2H_4O Carbothialdin. Beim Schütteln einer alkoholischen Auflösung von Aethaldehyd mit $(NH_4)_2S,CS_2$ wird dieses Salz anfänglich aufgelöst und bald setzt sich Carbothialdin ab. $(NH_4)_2S,CS_2$ geht hier über in $CH_2(NH_4)NS_2$; $(NH_4)_2S,CS_2 - H_2S = CH_2(NH_4)NS_2$. Beim Präcipitiren der alkoholischen Auflösung von Carbothialdin mit HgCl, Filtriren, Präcipitiren des Filtrats mit H_2S, Filtriren und Eindampfen bleibt $ClNH_4$ zurück. Immer wird bei der Zersetzung des Carbothialdin C_2H_4O regenerirt und man muss demnach annehmen, dass Carbothialdin $= CH_2(NC_4H_6)NS_2$ ist.

Sulfocarbaminsaures Di-äthyliden:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \\ \overset{\|}{CS} \end{matrix}\right\}$$
$$(CH_3,CH)_2N \} S$$

Das Salz ist auflöslich in Salzsäure, beim Stehen set sich ein farbloser Körper ab (schon Liebig und Redte bacher*). Dasselbe fand ich auch mit Schwefelsäure, nic mit Essigsäure. Die Salzsäure-Auflösung wird präcipiti mit $PtCl_2$; das gelbliche Präcipitat ist jedoch zur Analyse wenig stabil.

Sulfocarbaminsaures Di-amyliden. Zur Bereitung dies Salzes wird Valeral in Alkohol aufgelöst, geschüttelt m $CH(NH_4)NS_2$, die Auflösung filtrirt und in Wasser gegosse Es bildet sich ein farbloses voluminöses Präcipitat, das m Wasser ausgewaschen, zwischen Papier gepresst und im Vac getrocknet eine glänzende krystallisirte Masse bildet.

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 65, 143.

Das *Bleisalz* krystallisirt aus kochendem Wasser in sehr dünnen Blättchen.

Das *Silbersalz*, $C_9H_6BrAgO_2$, erhält man aus kochendem Wasser in glänzenden Blättchen, die am Licht sich etwas bräunen und mit Wasser bei 150° in freie Säure und ein basisches Salz zerfallen, ohne Bromsilber zu geben.

Mit Brom verbindet sich die α Bromzimmtsäure zu vierseitigen Nadeln, die bei 132° schmelzen und sich mit kochendem Wasser zersetzen.

Durch Natriumamalgam geht die α Bromzimmtsäure in Hydrozimmtsäure über.

Die *β Monobromzimmtsäure* (β Phenylmonobromacrylsäure) scheidet sich aus siedendem Wasser, worin sie leicht löslich ist, in sechsseitigen Blättern ab, aus Aether in dicken Prismen. Sie löst sich leicht in Alkohol, Schwefelkohlenstoff und Benzol. Schmelzpunkt 120°. Stärker erhitzt destillirt sie und verwandelt sich dabei in die α-Säure; dasselbe geschieht beim Kochen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und in Wasser bei 150°. Zusammensetzung $C_9H_7BrO_2$.

Ihre Salze sind ganz verschieden von denen der α-Säure.

Das *Kalisalz* giebt im Vacuo feine zerfliessliche, auch in Alkohol leicht lösliche Nadeln.

Das *Ammoniaksalz* ist ebenfalls zerfliesslich.

Das *Barytsalz* bildet zerfliessliche Nadeln.

Das *Bleisalz* ist ein unlöslicher käseartiger Niederschlag, der unter Wasser schmilzt.

Das *Silbersalz* ist ziemlich löslich in kaltem Wasser, der weisse käsige Niederschlag verwandelt sich beim Stehen in kugelige krystallinische Warzen, die sich beim Kochen zersetzen. In Wasser auf 170° erhitzt, zerlegt es sich in AgBr, ein Oel, Č und α-Säure.

Mit Brom bildet sie eine neue Säure, die bei 45—48° schmilzt und mit kochendem Wasser sich zerlegt. — Durch Natriumamalgam geht sie in Hydrozimmtsäure über.

Die Thatsache, dass aus einer Säure durch Verlust eines Theils ihrer Elemente zwei neue isomere entstehen, erinnert an das Zerfallen der Aepfelsäure in Fumar- und Maleinsäure

Brom und deckt das Ganze mit einer Glasglocke zu. Nach einiger Zeit, wenn alles Brom absorbirt ist, löst man die entstandene Phenylbibrompropionsäure (gebromte Hydrozimmtsäure) in wenig kochendem Alkohol, setzt weingeistige Kalilösung in geringem Ueberschuss zu, giesst nach einigen Minuten in viel kaltes Wasser und verdampft nach vorheriger Neutralisation mit Salzsäure im Wasserbade zur Trockne. Die gelbe Salzmasse wird in Wasser gelöst, von etwas Harz abfiltrirt, und das Filtrat so lange mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis Oeltröpfchen anfangen sich zu bilden. Die hiebei ausfallende krystallinische Masse, welche wesentlich aus α Monobromzimmtsäure besteht, wird auf das Filter gebracht und zum Filtrat von Neuem Salzsäure gesetzt, so lange noch ölige bald erstarrende Tropfen sich abscheiden. Diese bestehen aus einem Gemenge der vorigen Säure mit der folgenden. Das von ihnen Abfiltrirte giebt endlich bei Zusatz von überschüssiger Salzsäure fast reine β Monobromzimmtsäure. Das intermediäre Gemenge kann auf dieselbe Art durch erneute fractionirte Fällung geschieden werden.

Die *α Monobromzimmtsäure* (α Phenylmonobromacrylsäure) reinigt man von der β-Säure durch Binden an Ammoniak, womit sie ein schwer lösliches Salz giebt, welches durch Salzsäure zerlegt wird. Sie krystallisirt aus siedendem Wasser in langen glänzenden Nadeln, ebenso aus alkoholischem Aether, löst sich überaus leicht in Alkohol, viel weniger in alkoholfreiem Aether. Sie schmilzt bei 130 - 131° und destillirt zum Theil unzersetzt. Zusammensetzung $Ɵ_8H_7BrƟ_2$.

Ihr *Kalisalz* krystallisirt in Nadeln und löst sich leicht in Wasser und Weingeist.

Das *Ammoniaksalz* bildet platte Nadeln in baumartiger Verästelung, löst sich leicht in kochendem Wasser und Weingeist, wenig in kaltem.

Das *Barytsalz* scheidet sich in dünnen Blättchen aus, die schwer in kaltem Wasser, nicht in Alkohol sich lösen. Es ist wasserfrei.

Das *Zinksalz*, ebenfalls Blättchen, ist in heissem Wasser ziemlich löslich.

Das *Cadmiumsalz* grosse platte glänzende Nadeln.

Bromamylen. — Die Frage, was bei der augenscheinlich gleichzeitig durch Zerlegung des Quecksilberoxyds bewirkten Oxydation für eine Säure sich gebildet haben möge, beantwortet der Vf. dahin, dass wesentlich nur Essigsäure aufzufinden war, wiewohl aus dem Bodensatz der Quecksilbersalze eine etwas kohlenstoffreichere Fettsäure in der Gestalt von Silbersalz gewonnen wurde, aber nur spurenweis.

Die mitgetheilten Versuche lehren also, dass aus den einfach gebromten Kohlenwasserstoffen der Reihe $\text{Є}_n H_{2n}$ sich Ketone von gleichem Kohlenstoffgehalt gewinnen lassen, jedoch nur in geringer Menge, dass dabei eine partielle Oxydation durch das reducirbare Quecksilberoxyd eintritt und die dabei entstehende Säure für die niedrigeren Glieder (Aethylen, Amylen, Propylen) wesentlich Essigsäure ist. Man kann demnach die in Rede stehenden gebromten Kohlenwasserstoffe als die Bromüre der betreffenden Ketone betrachten.

---

2) Ueber die Einwirkung des Chlorcyans auf Zinkäthyl

giebt H. Gal folgende Notiz (Compt. rend. t. 66, p. 48). Die Blausäure wird bei der Einwirkung von Kali in Ameisensäure und Ammoniak zersetzt nach der Formel:

$$C_2HN + 4HO = C_2H_2O_4 + NH_3.$$

Es lässt sich jedoch nach dieser Reaction nicht angeben, in welches Product der Wasserstoff der Blausäure übergegangen ist. Würde man dagegen ein Substitutionsprodukt der Blausäure in dem der Wasserstoff durch ein Alkoholradical, etwa C_4H_5, ersetzt ist, derselben Reaction unterwerfen, so müsse sich diese Frage lösen.

So giebt z. B. das bei 98° siedende Cyanäthyl unter den obigen Bedingungen, wie Dumas, Malagutti und Leblanc gezeigt haben, folgende Reaction:

$$C_4H_5C_2N + 4HO = C_6H_6O_4 + NH_3,$$

während das bei 81° siedende Cyanäthyl nach Hofmann folgende Zersetzung erleidet:

$$C_4H_5C_2N + 4HO = C_2H_2O_4 + C_4H_5H_2N.$$

Die erste Formel zeigt, dass C_4H_5 die Stelle von einem Aequivalent H in der Ameisensäure vertritt und dass demnach

Bei der directen Behandlung des durch Glühen erhaltenen Gemenges mit Schwefelsäure wird zwar die Kohle vollständig verbrannt, man erleidet dagegen leicht einen kleinen Verlust durch Spritzen, und die Verjagung der überschüssig zugesetzten Schwefelsäure gehört zu den lästigsten Operationen.

Man war mehrfach bemüht, durch Zuführung flüchtiger, leicht Sauerstoff abgebender Substanzen zu der kohligen Masse eine vollständige Verbrennung der Kohle zu erzielen, und das Lösen, Filtriren, Auswaschen, Ansäuern und Abdampfen zu ersparen. In der letzten Zeit noch wurde zu diesem Zwecke die Anwendung des Quecksilberoxyds empfohlen, die aber, ganz abgesehen von der mühsamen Darstellung von ganz reinem, ohne Rückstand verdampfenden Quecksilberoxyde, schon darum keine befriedigenden Resultate zu liefern vermag, weil diese Verbindung zu ihrer Verjagung eine so hohe Temperatur erfordert, dass sich geringe Mengen des Kohlensäurealkalis mit den Quecksilberdämpfen verflüchtigen, und die Kohle sich bei dieser Temperatur auch ohne die Anwendung dieses Oxydationsmittels vollkommen verbrennen lässt.

In Rose's Lehrbuch wird empfohlen, die kohlige Masse wiederholt vorsichtig mit sehr kleinen Mengen salpetersauren Ammoniums zu behandeln, wodurch die Kohle leicht vollständig und bei niedriger Temperatur verbrennt, das Alkali aber in ein Gemenge von salpetersaurem und salpetrigsaurem wohl auch freiem Alkali verwandelt wird, das sich durch Behandlung mit Chlorammonium oder schwefelsaurem Ammonium in eine wägbare Form bringen lässt.

Diese Methode wird durch die Eigenschaft des entstehenden Gemenges von salpetersaurem, salpetrigsaurem und freiem Alkali, das Platin sehr stark anzugreifen, geradezu unmöglich gemacht.

Man kann aber durch Umkehrung dieser Methode sehr leicht die Alkalimetalle ohne weitere Operationen in eine wägbare Form bringen, wenn man wie gewöhnlich die Substanz bei möglichst niedriger Temperatur verkohlt, und nach dem Erkalten einige Krystalle reinen schwefelsauren Ammoniums in den Tiegel zu der kohligen Masse bringt, diese mit etwas Wasser vorsichtig zusammenspült, und nun durch

Erhitzen des Oehres des Tiegeldeckels zuerst das Wasser und das entstehende kohlensaure Ammonium, später durch gelindes Erhitzen des Tiegelbodens das überschüssige schwefelsaure Ammonium verjagt. Sehr häufig wird durch den Ueberschuss des schwefelsauren Ammoniums, das sich beim Verflüchtigen zersetzt, schon alle Kohle oxydirt; sollte diess nicht der Fall sein, so wird nun die Masse mit kleinen Mengen salpetersauren Ammoniums behandelt. In der Atmosphäre von Stickoxydulgas, die durch die Zerlegung dieses Salzes hergestellt wird, verbrennt die Kohle überaus leicht, ohne dass es auf das schwefelsaure Alkali einwirkt, das nach dem Glühen unmittelbar gewogen werden kann.

Alle diese Operationen können ohne erheblichen Zeitaufwand von Seite des Experimentirenden ausgeführt werden. Salpetersaures und schwefelsaures Ammonium stellt man sich vortheilhaft selbst aus reinen Materialien dar. Das erstgegenannte Salz kann auch mit dem grössten Vortheile zu Blei- und Kupferbestimmungen in organischen Verbindungen angewandt werden.

Als Belege für die höchst befriedigenden Resultate, welche diese einfache Methode zu liefern vermag, theile ich die Resultate mit, welche ich bei der Analyse von krystallisirtem citronensauren Natrium erhielt, das durch Pressen zwischen Fliesspapier lufttrocken erhalten war.

0,4475 Grm. Substanz gaben bei 200° 0,1240 Grm. H_2O ab und hinterliessen 0,2673 Grm. Na_2SO_4.

	Ber. für $Na_3(C_6H_5O_7) + 5\frac{1}{2}H_2O$	Gef.
p.C. H_2O	27,73	27,71
p.C. Na	19,32	19,35

Als weitere Belege mögen die in der nachstehenden Notiz mitgetheilten Analysen von saurem äpfelsauren Kalium dienen.

---

4) Ueber saures äpfelsaures Kalium.

Theilt man eine Lösung von Aepfelsäure in zwei gleiche Theile, neutralisirt die eine mit kohlensaurem Kalium, und fügt die andere hinzu, und dampft auf dem Wasserbade ein,

erhält man Kaliummalat in luftbeständigen Kryst
en Zusammensetzung im lufttrocknen Zustande nach
essen zwischen Fliesspapier durch die Formel $2Ka(C_4H$
$3^1/_2H_2O$ ausgedrückt wird, wie aus den nachfolgenden
mmungen hervorgeht.

1) 0,4127 Grm. Substanz gaben 0,1771 Grm. Ka_2SO
19,27 p.C. Ka.

2) 0,2487 Grm. Substanz gaben 0,1069 Grm. Ka_2SO
19,30 p.C. Ka.

3) 0,4092 Grm. Substanz verloren bei 150° 0,0648 (
= 15,84 p.C. H_2O und gaben 0,1755 Grm. Ka_2SO
19,25 p.C. Ka.

	Die Formel $2Ka(C_4H_5O_5) + 3^1/_2H_2O$ verlangt		Gef. I.	II.	III.
Ka_2	78,4	19,24	19,27	19,30	19,25
C_8	96	23,57	—	—	—
H_{10}	10	2,46	—	—	—
O_{10}	160	39,27	—	—	—
$3^1/_2H_2O$	63	15,46	—	—	15,84
	407,4	100,00			

Erhitzt man dieses Salz über 170°, so wird es u
schwacher Bräunung zersetzt. Bei 100° erleidet es ke
bemerkenswerthen Gewichtsverlust.

Sodann hielt Herr Dr. Kämmerer noch einen Vor
über einige citronensaure Salze, und zeigte zwei neue kryst
rte Combinationen von citronensaurem Baryum vor, d
usammensetzung durch die Formeln $\overset{II}{Ba}_3(C_6H_5O_7)_2 + 5$
d $Ba_3(C_6H_5O_7)_2 + 3^1/_2H_2O$ ausgedrückt wird. Ferner th
eine neue Entstehungsweise des 4 basisch citronsa
upfers mit, und wiess nach, dass die Zusammensetzung
Salzes der Formel $2\overset{II}{Cu}_2(C_6H_4O_7) + 5^1/_2H_2O$ entspre
err Dr. Kämmerer wird seine Beobachtungen über (
d andere Salze der Citronensäure demnächst ausfüh
ttheilen.

I.

aseïn oder Legumi

tthausen.

3d. 108, p. 85.)

n, Wicken, Saubohne
-Caseïn oder Legumi

1, aus irgend eine
n, die die Zusamme
urs bei Legumin a
allen von mir dar
man die Resultate
freie Substanz, eine
n an N.

en.

ierbsen.

lie wässerige Auflö
reagiren neutral.
ur, bei etwa 4—
ine saure Reaction
bewirkte Nieder
lässt sich aber i
bei etwa eintägi
as zusammen, s
it abgehoben wer
t anfänglich zie
sehr langsam;
, müssen daher

trirter Lösung d
weiss, etwas z
sen mehligen P

stanz:

1) aus filtrirter wässeriger Lösung.

1) 0,238 Grm. gaben 0,4395 CO_2 und 0,151 H_2O = 0,1199 C und 0,01577 H.

2) 0,326 Grm. gaben 0,823 Platin-Salmiak = 0,0516 N.

3) 0,975 Grm. gaben 0,042 $2MgO,PO_5$ = 0,0268 PO_5.

4) 0,636 Grm. gaben 0,021 Asche.

Präparat von anderer Darstellung.

5) 0,1995 Grm. gaben 0,365 CO_2 und 0,130 H_2O = 0,0996 C und 0,0144 H.

6) 0,213 Grm. gaben durch Titriren 0,0347 N.

7) 0,879 Grm. gaben 0,0245 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,0033 S.

8) 0,861 Grm. gaben 0,029 $2\dot{M}gPO_5$ = 0,0185 PO_5.

9) 0,5925 Grm. gaben 0,0125 Asche.

Für die Zusammensetzung berechnet sich:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	Mittel	Ber. auf aschefreie Substanz
C . .	50,37	—	—	—	50,00	—	—	—	—	50,18	51,57
H . .	7,05	—	—	—	7,21	—	—	—	—	7,13	7,32
N . .	—	15,83	—	—	—	16,28	—	—	—	16,05	16,50
O . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	24,22
S . .	—	—	—	—	—	—	0,37	—	—	0,37	0,39
Asche .	—	—	—	3,30	—	—	—	—	2,10	2,70	—
mit PO_5	—	—	2,75	—	—	—	—	2,15	—	(2,45)	—

2) *Aus nicht filtrirter Lösung.*

1) 0,2045 Grm. gaben 0,379 CO_2 und 0,1235 H_2O = 0,1033 C und 0,0137 H.

2) 0,253 Grm. gaben 0,659 Platin-Salmiak = 0,0413 N.

3) 0,998 Grm. gaben 0,0285 $\dot{Ba}\ddot{S}$ = 0,0038 S.

4) 0,518 Grm. gaben 0,010 Asche.

Präparat von anderer Darstellung.

5) 0,1995 Grm. gaben 0,368 CO_2 und 0,1265 H_2O = 0,1004 C und 0,0140 H.

6) 0,332 Grm. gaben durch Titriren 0,0521 N.

7) 0,838 Grm. gaben 0,029 Mg-Salz = 0,0185 PO_5.

Die Berechnung ergiebt hieraus:

Die Präparate 3 und 4 sind ohne Zweifel von grösserer Reinheit als die unter 1 und 2.

Endlich versuchte ich durch Behandlung der Fällung aus nicht filtrirter Lösung mit Essigsäure (verdünnt mit 4 Th. Wasser), durch die, wenn man einige Zeit kocht oder im Wasserbade erhitzt, ein beträchtlicher Theil davon gelöst wird, ein Präparat von grösserer Reinheit zu erhalten. Verdünnt man die Abkochung mit viel Wasser und lässt sie dann 5—6 Tage in der Kälte stehen, so klärt sie sich so weit, dass man eine ziemlich klare Lösung vom Bodensatz abheben kann; Kali oder Ammon bis zur noch schwach sauren Reaction hinzugesetzt geben in dieser eine käsig-flockige voluminöse Substanz, die leicht filtrirt und ausgewaschen werden kann. Dieselbe erscheint nach dem Trocknen den Substanzen 3 und 4 sehr ähnlich. Eine Bestimmung des Stickstoffs gab 17,17 p.C. N; (0,272 Grm. gaben 0,745 Platin-Salmiak = 0,0467 N.) Ich habe bis jetzt nicht weiter untersucht, ob bei dieser Behandlung eine Zersetzung erfolgt oder nicht; der in Essigsäure nicht gelöste Theil der angewandten Substanz löste sich in Kali grösstentheils wieder auf.

In Bezug auf die Ausbeute bemerke ich, dass aus klar filtrirter wässeriger Lösung von 200 Grm. Erbsenschrot 10,1 Grm., aus nichtfiltrirter Lösung von 478 Grm. 39,7 Grm. lufttrockner Substanz erhalten wurden, resp. 5 und 8,3 p.C. Beim Filtriren der Lösung von 200 Grm. blieb ein bedeutender Rest an Flüssigkeit, den ich, da die Filtration fast ganz aufhörte, wegwarf.

b) Grüne Felderbsen.

Diese vielfach angebaute Erbsensorte hat eine grüngelbe Schale.

Das Pulver und die wässrige Lösung reagiren schwach sauer; das Extractionswasser wurde daher mit Kali bis zur alkalischen Reaction versetzt und die Lösung nach 20stündiger Einwirkung filtrirt.

Die erhaltene trockne Substanz bildete eine weisse, lockere, leicht zu weissem Mehl zerreibliche Masse.

entwässert, so bildet er nach dem Trocknen eine lose Substanz von dunkel aschgrauer Farbe; in noch wasserhaltigem Zustande trocknet er zu einer glasigen dunkelrothen dichten Masse ein.

Samen der Ernten von 1866 und 1867, gaben die gleichen Resultate.

Die durch Auflösen in Kali gereinigte Substanz wurde auf ihre Zusammensetzung untersucht.

1) 0,215 Grm. gaben 0,3995 CO_2 und 0,130 H_2O = 0,1089 C = 0,0144 H.
2) 0,390 Grm. gaben 0,995 Platin-Salmiak = 0,0624 N (Ernte von 1866).
3) 0,260 Grm. gaben 0,662 Platin-Salmiak = 0,0414 N (Ernte von 1867).
4) 0,458 Grm. gaben 1,172 Platin-Salmiak = 0,0735 N (Ernte von 1867).
5) 0,997 Grm. gaben 0,028 BaO,SO_3 = 0,038 S.
6) 0,865 Grm. gaben 0,042 $2MgO,PO_5$ = 0,0268 PO_5.
7) 0,2475 Grm. gaben 0,4645 CO_2 und 0,146 H_2O = 0,1266 C und 0,0162 H.

Berechnung:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	Mittel	Ber. auf PO_5-freie Subst.
C . .	50,67	—	—	—	—	—	51,15	50,91	52,53
H . .	6,71	—	—	—	—	—	6,55	6,63	6,84
N . .	—	16,00	15,92	16,04	—	—	—	15,98	16,49
O . .	—	—	—	—	—	—	—	—	23,74
S . .	—	—	—	—	0,38	—	—	0,38	0,40
PO_5 .	—	—	—	—	—	3,1	—	3,10	—

Die aus wässeriger Lösung gefällte und nicht gereinigte Substanz enthielt 14,85 p.C. N. Ihrer Zusammensetzung nach und in ihrem Verhalten bei der Auflösung in Kali weicht die Substanz der angewandten Linsen nicht unerheblich von den übrigen Leguminkörpern ab. Ich glaube annehmen zu dürfen, dass die Färbung beim Auflösen in alkalischer Flüssigkeit nicht von Verunreinigungen durch Farbstoff herrührt, sondern der Substanz eigenthümlich ist.

Andere Linsensorten als die angewandten konnte ich, da sie nicht zu erlangen waren, nicht untersuchen.

hinzusetzte. Zur Prüfung auf einen
mir der phosphorsaure Kalk, wel-
Aschenbestimmungen von Legumin-
tte; als ich denselben gelöst, durch
llt und mit kochendem Wasser sorg-
te, concentrirte ich Filtrat nebst
ampfen, fällte dann etwas Kalk mit
e die vom Kalkniederschlage filtrirte
Der Rückstand bis zur Verflüch-
geglüht, gab nur einige Milligramm
Mit dem angewandten Kalksalz
Leguminsubstanz verbrannt worden.
lie Rolle, welche die Phosphorsäure
spielt, verschiedener Ansicht sein.
n werden, dass die Säure einfach
lung vom Legumin aus den gelösten
niedergeschlagen werde, dann aber
ch mit dem Legumin verbunden sei
der integrirenden Bestandtheil des-
ung von weiteren Anhaltspunkten
r Ansichten, bestimmte ich in der
edener Leguminpräparate die Menge
ch Zusatz von Ammon und Magne-
e Substanzen lösen sich in grossem
bald, nach 20—30 Minuten, voll-
sung sehr geringer Mengen dunkler
t werden müssen, auf. Der Nieder-
nthält wenig Kalk und Eisenoxyd;
sen als $2MgO,PO_5$ in Rechnung ge-
gt, den beträchtlichen Gehalt an
dänsäure-Ammon qualitativ nach-

en Felderbsen, aus nicht filtrirter

Salzsäure gekocht gaben 0,015 Nie-
$PO_5 = 0,48$ p.C.
Die Lösung in Salzsäure violettblau.
125 Niederschlag. Derselbe wurde

wieder in Aether gelöst, gefällt und wog dann 0,012 Grm. Diess entspricht = 0,0077 PO_5 = 0,77 p.C.

3) *Pferdebohnen.* Lösung tief violettblau.
0,580 Grm. gaben 0,0085 Niederschlag = 0,0054 PO_5 = 0,61 p.C.

4) *Schwarze Wicken.* Lösung tief violettblau.
0,929 Grm. gaben 0,013 Niederschlag = 0,0083 PO_5 = 0,89 p.C.

5) *Saubohnen.* Lösung schwach violettblau.
1,055 Grm. gaben 0,008 Niederschlag = 0,0051 PO_5 = 0,48 p.C.

6) *Weisse Bohnen.* Lösung nicht blau, sondern gelbbraun.
0,906 Grm. gaben 0,007 Niederschlag = 0,0045 PO_5 = 0,49 p.C.

7) *Gelbe Bohnen.* Lösung violettroth. Die Salzsäure war nach stundenlangem Kochen grösstentheils verdampft.
0,948 Grm. 0,032 Niederschlag; derselbe wieder aufgelöst und gefällt betrug = 0,031 Grm. = 0,0198 PO_5 = 2,09 p.C.

Die Mengen der *nicht gefällten* PO_5 sind demnach folgende:

1) Gelbe Felderbsen .	2,21 — 0,48 = 1,73 p.C.
2) Grüne Felderbsen .	3,10 — 0,77 = 2,33 „
3) Pferdebohnen . . .	1,65 — 0,61 = 1,04 „
4) Schwarze Wicken .	3,16 — 0,89 = 2,27 „
5) Saubohnen	1,75 — 0,43 = 1,32 „
6) Weisse Bohnen . .	3,55 — 0,49 = 3,06 „
7) Gelbe Bohnen . . .	3,40 — 2,09 = 1,31 „

Die Bestimmungen zeigen, sollten sie auch sonst weit keinen Werth haben, dass die Phosphorsäure nach dem Au[...] lösen des Legumins und dessen theilweiser Zersetzung no[ch] so innig gebunden bleibt, dass Magnesiasalz sie nicht fäl[lt] erst nach längerem Kochen mit Salzsäure scheint sie [in] grösserer Menge und kocht man lange genug vielleicht vo[ll]ständig gefällt zu werden. Die Gegenwart einer Subst[anz] anzunehmen, welche die Ausscheidung des Magnesiaphosp[hats] verhindert und dieses in Auflösung erhält, scheint nicht geboten. Die Ansicht, dass *das Legumin* eine eigenth[üm]liche *phosphorsäurehaltige Proteïnverbindung* sei, möchte da[...]

wohl den Vorzug verdienen, vor der, die Phosphorsäure werde während der Ausscheidung aus der Lösung mitgefällt. Zur Begründung der letzteren kann allerdings angeführt werden, dass, wie Dumas und Cahours hervorheben, Legumin durch β-basische PO_5 gefällt wird; da sich aber die reine Substanz in Wasser in sehr geringer Menge nur auflöst, dagegen leicht in alkalischem Wasser, so hat die Fällbarkeit durch PO_5 aus der letzteren Lösung nicht mehr zu bedeuten, als die durch eine andere Säure, — Neutralisirung des Lösungsmittels.

Aus dem *Gehalt an Phosphorsäure* erklärt sich zur Genüge die *stets saure Reaction des Legumins*, die man auch durch Bindung von zur Fällung angewandter Säure zu erklären versucht hat.

Norton und Völcker leiteten die im Legumin gefundene Phosphorsäure von einem Gehalt desselben an Phosphor ab. Gründe und Beweise für eine solche Annahme liegen indess nicht vor. Aus dem Umstande, dass beim Verbrennen des Legumins im Gemenge mit basisch phosphorsaurem Kalk die Phosphorsäure meist in ihrer gesammten Menge von diesem zurückgehalten wird, möchte man vielmehr folgern dürfen, dass der Phosphor als Phosphorsäure vorhanden ist. Die Dussard'sche *) Methode zur Nachweisung geringer Mengen Phosphor oder phosphoriger Säure habe ich für die salzsaure Lösung des Legumins ohne Erfolg angewandt **).

Norton fand im Erbsenlegumin 2,31 und 1,66 P, Völcker 1,38 — 1,88 — 2,18 — 1,52 — 1,78 P, welche Mengen theilweise so grossen Quantitäten PO_5 entsprechen, wie ich in

---

*) Fresenius, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1, 129.

**) In einem dem Zweck entsprechender Weise zusammengestellten Apparat, wurde aus reinem Zink Wasserstoff entwickelt, dieser durch ein mit Kalistücken gefülltes Rohr geleitet und an der von einer Platin-Löthrohrspitze gebildeten Ausströmungsspitze angezündet. Nach Zusatz der salzsauren Lösung von Erbsen- und Pferdebohnenlegumin brannte die Flamme fortdauernd wie reiner Wasserstoff. Als ich darauf einige Köpfchen von Streichzündhölzchen in die Flasche brachte, trat sehr bald im Innern der Flamme ein schön grün gefärbter Flammenkegel auf. Hiernach enthält die Leguminlösung nur PO_5, oder der P ist noch so gebunden, dass er nicht verdampfen kann, was nicht recht wahrscheinlich ist.

	a.	*b.*
C	55,4	53,6
H	5,7	5,4

a) durch freiwillige Zersetzung der Chinagerbsäure an der Luft,

b) durch Fällen des ammoniakalischen Auszugs der Rinde mit Salzsäure, Kochen der Fällung mit Kalkmilch, Ausziehen des Rückstandes mit Salzsäure, Wiederlösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure.

Beide Präparate bei 100° getrocknet.

Das von mir durch Zersetzen der Chinagerbsäure mit Schwefelsäure erhaltene Product, gereinigt durch Lösen in Ammoniak und Fällen mit Salzsäure, gab bei 130—135° getrocknet, bis das Gewicht constant blieb:

	In 100 Th.	
C	57,4	57,6
H	3,9	3,9

Die Lösung des Chinaroth in sehr verdünntem Ammoniak wird von Chlorbaryum und Chlorcalcium gefällt.

Die Niederschläge sind sehr feinflockig, dunkel rothbraun und schwer auszuwaschen.

Noch feucht vom Filter genommen und auf Porcellan ausgetrocknet, gaben sie schwarzbraune, zu rothem Pulver zerreibliche Stücke.

Will man das Chinaroth und die bei 135° getrockneten Verbindungen unter einen empirischen Ausdruck bringen, so lässt sich aus der Analyse berechnen:

$C_{28}H_{22}O_{14}$		Gef.	$C_{28}H_{20}CaO_{14}$		Gef.
C	57,7	57,5	C	54,2	53,6
H	3,8	3,9	H	3,2	3,6
			Ca	6,4	6,0

$C_{28}H_{20}BaO_{14}$		Gef.
C	46,8	46,5
H	2,8	2,9
Ba	19,1	19,2

Um noch einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung der Natur des Chinaroth zu erhalten, wurde es mit schmelzendem Kalihydrat (1 : 4) oxydirt.

Neben einer gewissen Menge eines braunen humusartigen Products wurde vornehmlich *Protocatechusäure* erhalten.

An dem stechenden Geruch der beim Absättigen
Schmelze mit verdünnter Schwefelsäure auftrat, liess s
auch etwas Essigsäure erkennen.

Die Protocatechusäure war mit Aether ausgezogen,
Kohle gereinigt, und hat ergeben (bei 100° getrocknet):

0,2634 Grm. Substanz gaben 0,5221 Grm. Kohlensäure
0,0976 Grm. Wasser.

	$C_7H_6O_4$	Gef.
C	54,5	54,1
H	3,9	4,1

Eine neue Formel für die Chinagerbsäure aufzuste
verfrüht sein, da, wie aus einem Vergleich me
mit denen von Schwarz hervorgeht, das China
chselnder Zusammensetzung sein kann, die nicht d
blossen Unterschied im Wassergehalt erklärbar
hinaroth von Schwarz ist auf denselben Kohleng
s meinige berechnet, wasserstoffreicher.

	$C_{28}H_{22}O_{14}$	Rembold	$C_{28}H_{34}O_{15}$	Schwarz (a)
C	57,7	57,5	55,1	55,4
H	3,8	3,9	5,5	5,7

	$C_{28}H_{32}O_{16}$	Schwarz (b)
C	53,8	53,6
H	5,1	5,4

Vorerst sollte nur gezeigt werden, dass die Chin
in die Gruppe der zuckerliefernden Verbind
t*).

Ratanhiagerbsäure.

Von

A. Grabowski.

Die Ratanhiawurzel und das daraus bereitete
ält eine Gerbsäure, über welche Wittstein eini

*) Die Chinovagerbsäure lässt sich nach dem bei der Ch
e beschriebenen Verfahren gleichfalls in *Zucker* und *Ch*
spalten.

Die Menge des Chinovaroth die zu Gebote stand, reich
vergewissern, dass es mit Kalihydrat ox
n *Eigenschaften* nach unzweifelhaft *Pro*

lungen gemacht hat*). Aether zieht sie zugleich mi
n Wachs aus, von dem sie durch Behandeln mit Weingeis
reit wird.

Sie ist roth, löst sich in Wasser trübe auf, reducirt wein
ıres Kupferoxydkali, giebt mit Eisenchlorid eine dunke
ıne Färbung und mit Bleizuckerlösung einen Niederschla
den Wittstein $C_{54}H_{24}O_{21} + 2PbO$ berechnet.

Vermittelst desselben kann sie gereinigt und von der
ıtanhin**) abgetrennt werden.

Durch Erhitzen ihrer Lösung mit verdünnter Schwefel
ure erhielt Wittstein ein rothes amorphes Harz (*Ratanhia
th*) in welchem er $C_{70,7}H_{5,7}O_{23,6}$ fand.

Daneben entsteht ein zuckerartiger Körper.

Die Ratanhiagerbsäure gehört also gleichfalls in di
ruppe der zuckerbildenden Substanzen.

Ich habe zerriebenes Ratanhiaextract mit Wasser ausge
ocht, die Lösung klar filtrirt, mit Bleizucker gefällt, den
iederschlag zersetzt, und die erhaltene Flüssigkeit mit ver
ünnter Schwefelsäure gekocht. Hierbei schied sich ein roth
raunes amorphes Pulver aus, welches sich in verdünntem
ımmoniak völlig löste und durch Fällen mit Salzsäure ge
einigt werden konnte. Ich erhielt für diesen Körper ander
Zahlen als Wittstein für sein Ratanhiaroth. Die aus der
elben sich berechnende Formel $C_{26}H_{22}O_{11}$ ist dieselbe, welch
Rochleder für ein rothes Zersetzungsproduct des Kastanien
gerbstoffs aufgestellt hat***).

Dieses letztere giebt mit Aetzkali in der Hitze behandel
Protocatechusäure und *Phloroglucin*, und ganz dasselbe Ver
halten fand ich auch bei dem Ratanhiaroth.

Die Eigenschaften des Phloroglucins lassen eine Ver
wechslung nicht zu; die Protocatechusäure habe ich analy
sirt und gefunden

	$C_7H_6O_4$	Gef.
C	54,5	54,7
H	3,9	4,0

*) Gmelin's Handbuch 7, 943.
**) Chem. Centralbl. 1865, S. 1158.
***) Dies. Journ. 100, 346.

Der von dem Ratanhiaroth getrennte Zucker, gereinigt wie bei der Chinagerbsäure angegeben ist, erschien als süsslicher Syrup, der nach monatlangem Stehen Ansätze einer Krystallisation zeigte.

Das gewöhnliche Ratanhiaextract giebt mit Aetzkali geschmolzen Protocatechusäure und Phloroglucin besonders reichlich. Es verhält sich in diesem Betracht wie das Catechu und das Kino.

Filixgerbsäure.

Von

G. Malin.

Ein Decoct der Farnwurzel ist trübe und lässt sich schwer klar filtriren. Es giebt an Aether eine kleine Menge eines braunen, schmierigen Harzes ab. Fällt man nach dieser Behandlung die Flüssigkeit mit Bleizucker, so entsteht ein bräunlich grauer, nicht sehr reichlicher Niederschlag (A).

Er wurde gut ausgewaschen und unter warmen Wasser mit Schwefelwasserstoff zersetzt.

Die vom Schwefelblei abgelaufene Flüssigkeit giebt, gelinde verdunstet, einen amorphen bräunlichen extractartigen Rückstand, den man nach der, bisher noch geltenden Betrachtungsweise als eine *Filixgerbsäure* bezeichnen müsste.

Man kann diese durch partielle Fällung ihrer Lösung mit Bleizucker, Entfernen der ersten gefärbteren Partie des Niederschlags und Zersetzen des lichteren Theils derselben in der vorigen Weise reinigen; sie hat dann grosse Aehnlichkeit mit der Chinagerbsäure.

Sie ist hygroskopisch, giebt eine etwas trübe Lösung, wird von starkem Alkohol wenig, von gewöhnlichem Weingeist ziemlich reichlich aufgenommen, giebt mit Eisenchlorid eine olivengrüne, auf Zusatz von Soda violettroth werdende Färbung, reducirt alkalische Kupferoxydlösung, und wird von Leimlösung gefällt.

Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, scheiden sich bald dunkelziegelrothe Flocken eines Zersetzungsproducts aus, welches dem Chinaroth der Chinagerbsäure entspricht (Filixroth).

In der davon getrennten Flüssigkeit ist Zucker enthalten, den man gewinnt, wenn man sie mit basisch-essigsaurem Bleioxyd ausfällt, in das Filtrat Schwefelwasserstoff leitet, vom Schwefelblei trennt und eindampft.

Er wurde als honiggelber süsslicher syrupartiger Rückstand erhalten.

Zur Analyse diente eine bei 70° getrocknete Substanz. Die hinterbleibende kleine Menge Asche wurde abgezogen. Sie gab

		$\Theta_6H_{12}\Theta_6$
C	39,9	40,0
H	6,7	7,0

Filixroth. Das Rohproduct löste sich zum kleineren Theil in kochendem Weingeist mit braunrother Farbe, und nach dem Verdunsten hinterblieb es als fast schwarze, glänzende, spröde Masse.

Der in Weingeist nicht gelöste Theil war löslich in verdünntem Ammoniak, und daraus durch Salzsäure fällbar. Nach dieser Behandlung gut ausgewaschen, bei 130° getrocknet und analysirt wurde erhalten:

0,2914 Grm. Substanz gaben 0,6451 Grm. Kohlensäure und 0,100 Grm. Wasser.

Diess entspricht

C 60,3 p.C.
H 3,8 „

In der vom Bleiniederschlage A abgelaufenen Flüssigkeit ist noch eine Quantität von Filixgerbsäure gelöst, die durch Fällen mit basisch-essigsaurem Blei gewonnen werden kann.

Sie entging der Fällung durch den Bleizucker, weil zugleich Essigsäure frei wurde, in welcher die Bleiverbindung sehr löslich ist.

Behandelt man den Niederschlag B so wie A, so erhält man ganz ähnliche Resultate.

Die vom Schwefelblei ablaufende Flüssigkeit war etwas trübe und setzte beim Stehen einen geringen graubraunen flockigen Absatz ab.

Mit Schwefelsäure gekocht fiel Filixroth heraus, welches nach dem Waschen und Trocknen in Alkohol ganz löslich

versetzt mit einigen Tropfen Bleizuckerlösung, dann mit Hydrothion (wodurch die Flüssigkeit filtrirbar wird) filtrirt und verdunstet das Filtrat im Wasserstoffstrome, zuletzt im Vacuum über Vitriolöl. Die so erhaltene Tannaspidsäure ist rein, wenn sie sich durchaus nicht in Wasser und Aether, völlig in Weingeist löst.

Eigenschaften. Schwarzbraune amorphe glänzende Masse, zu spaniolfarbigem Pulver zerreiblich. Geruchlos, schmeckt schwach zusammenziehend, reagirt schwach sauer. Im Vacuo getrocknete Substanz gab:

C 60,3
H 5,7 (Gmelin's Handbuch 7, 916).

Die Pteritannsäure ist beschrieben als schwarzbraune, amorphe, glänzende, zu rehfarbigem elektrischen Pulver zerreibliche Masse, C 64,4, H 6,9 enthaltend.

Die Bereitungsweise dieser Substanz schliesst eine Beimengung der, gleichfalls von Luck aufgefundenen Filixsäure *) nicht nur nicht aus, sondern macht sie sogar wahrscheinlich.

Filixsäure.

Von

A. Grabowski.

E. Luck hat unter diesem Namen eine Substanz beschrieben, die durch Verdunsten des ätherischen Auszugs der Wurzel von *Aspidium filix mas* gewonnen wird **).

Malin stellte, nachdem er die Wurzel zum Behufe der Gewinnung der darin enthaltenen Gerbsäure mit Wasser erschöpft hatte, nach Luck's Vorschrift eine kleine Quantität Filixsäure dar, die jedoch nur zu einigen Vorversuchen ausreichte. Ich übernahm die Fortsetzung dieser Versuche nachdem Malin an deren Ausführung verhindert wurde, und habe mich dazu eines Materials bedient, welches von H. Trommsdorff in Erfurt bezogen war. Er hatte die Gefälligkeit, seine Methode der Darstellung mitzutheilen:

---

*) Siehe die folgende Untersuchung.

**) Ann. d. Chem. 54, 119; Jahrb. pr. Pharm. 22, 149; Gmelin's Handb., fortg. v. K. Kraut 7, 1063.

Von der filtrirten sauren Flüssigkeit wurde nun etwa ein Drittel abdestillirt.

Das Destillat war stark sauer, wurde mit Ammoniak gesättigt und durch Eindampfen concentrirt. Auf einen Zusatz von salpetersaurem Silber fiel dann sofort eine grosse Menge eines farblosen krystallinischen Niederschlags heraus, der abgespült, gepresst und getrocknet bei der Analyse die Zahlen des *buttersauren Silbers* gab.

	$C_4H_7AgO_2$	Gef.
C	24,6	24,0
H	3,6	3,6
Ag	55,4	55,6

Die Flüssigkeit von der die Buttersäure abdestillirt war, wurde mit Aether einige Male ausgezogen; der ätherische Auszug hinterliess einen krystallisirbaren Rückstand. Die wässerige Lösung desselben war dunkelgelb, etwas trübe, und liess auf Zusatz von essigsaurem Blei eine kleine Menge einer harzigen Verunreinigung fallen.

Davon wurde abfiltrirt, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff entbleit und zum Krystallisiren gebracht.

Das zweite Zersetzungsproduct erschien sehr bald in den leicht erkennbaren Formen, und mit dem, im hiesigen Laboratorium so oft beobachteten Eigenschaften des *Phloroglucin*.

Jeden Zweifel über die Identität hob die Analyse. Sie gab

	$C_6H_6O_3$	
C	57,1	57,0
H	4,8	5,0

	Ber.	Gef.
$C_6H_6O_3$	—	—
H_2O	22,2	22,3

Nach dem angegebenen Verfahren, die Filixsäure mit Kalihydrat stark, bis zum Schmelzen zu erhitzen, wurde, ausser einer kleinen Menge harziger Nebenproducte, kein weiteres, wesentliches Zersetzungsproduct erhalten.

Die Flüssigkeit, aus der das Phloroglucin mit Aether ausgezogen war, wurde noch eingedampft, und der Salzrückstand mit Alkohol behandelt.

Der Auszug hinterliess aber beim Verdampfen nur eine

$C_{14}H_7PbO_5$.

Filixsaures Blei		Gef.
C	45,5	43,1
H	4,6	4,5
PbO	30,3	30,7 *)

$C_{14}H_{17}ClO_5$

Monochlorfilixsäure		Gef.
C	55,9	54,7
H	5,6	5,3
Cl	11,8	12,2

$C_{14}H_{15}Cl_3O_5$

Trichlorfilixsäure		Gef.
C	45,5	43,8
H	4,0	3,6
Cl	28,8	29,8

Das Bleisalz ist ein amorpher Niederschlag, der nach Luck's Angabe bei 100° dunkel wird und Sauerstoff aufnimmt. Die geringe Uebereinstimmung der Analysen mit der Rechnung ist daher leicht erklärlich. — Die Chlorfilixsäuren sind harzartige amorphe Substanzen.

Bezüglich der inneren Constitution der Filixsäure sind, scheint es, nur zwei Fälle möglich:

I. Das Butyryl substituirt den Wasserstoff des Radicals,
II. es ersetzt den des Typus.

Ist das Radical des Phloroglucins $C_6\dddot{H}_3$, so hat man

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Phloroglucin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6(HR_2)\\H_3\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Derivat nach I}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\HR_2\end{matrix}\right\}O_3}_{\text{Derivat nach II,}}$$

worin $R = C_4H_7O$.

Hlasiwetz und Pfaundler haben ein Acetyl- und ein Benzoylphloroglucin beschrieben, Verbindungen, die nach der ersten Formel zusammengesetzt sind.

Wäre die Filixsäure von derselben Art, so müsste sie auf demselben Wege leicht synthetisch darstellbar sein.

Es wurde der Versuch gemacht, Butyrylchlorid auf Phloroglucin einwirken zu lassen, allein das Product war von anderen Eigenschaften.

Das Phloroglucin wurde beim Erwärmen mit dem Chlorid unter Entwicklung von Salzsäure allmählich gelöst, und es hinterblieb, nachdem auf dem Wasserbade die letzten Reste

*) Mittelzahlen der Analysen von Luck nach Gmelin's Handbuch. Die Originalabhandlung in dem Jahrbuche der Pharmacie, wo die einzelnen Analysen niedergelegt sind, war mir nicht zugänglich.

ach dem Verdunsten zweierlei krystall
ren eine in lauem Wasser löslich is
urückbleibt.

ung von *A* mit der Schwefelsäure nimn
nenswerthes auf.

eil umkrystallisirt und mit etwas Kohl
e Reactionen und die Analyse bewiese

	$C_7H_6O_5$	Gef.
C	49,4	49,3
H	3,5	3,7

	Ber.	Gef.
$C_7H_6O_5$	—	—
H_2O	9,6	10,0

e ist schon von Latour de Trie in de
nden.

ähnte, von ihr durch Wasser abgetrenn
e Substanz is das Zersetzungsproduct de
reiner aus *B* gewonnen wird.

orläufigen Versuch überzeugte man sic
en mit Schwefelsäure keine Gallussäur
s zweite Zersetzungsproduct lieferte.

nochmals mit Bleizuckerlösung partie
Partie des Niederschlags entfernt und d
ammelt, gut gewaschen wieder zersetzt u
sigkeit in ganz gelinder Wärme verdunst
rbsäure hinterblieb dann als bräunlich-gel
lichgelbem Pulver zerreibliche Masse v
eschmack. Sie ist unlöslich in Alkohol u
Silber und alkalische Kupferlösung, fä
Brechweinsteinlösung, und färbt sich dur
enartig unter Bildung eines schwarzen Ni

alyse wurde sie bis zum Gleichbleiben d
0° getrocknet. Eine kleine Menge Asche, d
le in Abzug gebracht. Sie gab

	In 100 Th.	
C	51,8	51,7
H	3,3	3,3

Neben der krystallinischen Substanz, die zum Theil sich als fahlgelber pulveriger Absatz ausscheidet, zum andern Theil aus der Flüssigkeit mit Aether ausgezogen werden kann, geht aus der Behandlung der Granatgerbsäure mit verdünnter Schwefelsäure *Zucker* hervor.

Fällt man die mit Aether ausgezogene Flüssigkeit nach dem Verjagen der letzten Aetherreste mit Bleiessig, so entsteht ausser dem schwefelsauren Blei noch viel von einem gelben Niederschlag, der den letzten Antheil des Spaltungsproducts und vielleicht etwas unveränderte Granatgerbsäure enthält.

Entfernt man aus der, von diesem Niederschlage ablaufenden Flüssigkeit das Blei durch Schwefelwasserstoff und dampft das völlig farblose Filtrat, so hinterbleibt der Zucker als gelblicher Syrup von Caramelgeruch und süsslichem Geschmack.

Er gab bei 60° getrocknet:

	$\Theta_6H_{12}\Theta_6$	
C	40,0	40,2
H	6,7	7,0

Das krystallisirte Zersetzungsproduct der Granatgerbsäure ist eine, bereits mehrfach beschriebene Säure, die *Ellagsäure* *).

Aeussere Beschaffenheit, Löslichkeitsverhältnisse und Reactionen stimmten so vollkommen mit den vorhandenen Angaben über diese Säure überein, dass die Identität mit ihr als festgestellt betrachtet werden darf.

---

*) Da die Ellagsäure als in Aether unlöslich beschrieben ist, so kann es auffallen, dass man durch Ausschütteln der, sie enthaltenden Flüssigkeit mit Aether, einen Theil gewinnen kann.

Der Fall ist indessen derselbe wie bei der, sonst in Aether auch unlöslichen Bernsteinsäure z. B., die man einer wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Aether ganz entziehen kann. (Vergl. auch Claus, Ann. d. Chem. **141**, 51).

Der Theil der Ellagsäure den der Aether nicht aufnimmt, wird aus der Flüssigkeit durch Ammoniak als gelber Niederschlag des Ammoniumsalzes gefällt. Zersetzt man dasselbe mit Salzsäure, so scheidet sich die Säure mit einer harzigen Verunreinigung aus. Durch Behandlung mit Alkohol kann diese entfernt werden.

t durch Behandlung des Rohproducts
Ammoniak.
; sie sich in unlösliches Ammonium-
Filter so lange mit Wasser gewaschen,
ungefärbt ist, von rein citronengelber
Salzsäure zersetzt, strohgelb gefärbte
altendes Kochen mit grossen Alkohol
d nach dem Verdunsten des Lösungs-
itlichen Krystallen erhalten.
ben gab:

$H_8\Theta_8$		
5,6	55,3	55,1
2,0	2,3	2,3

	Ber.	Gef.	
Θ_8	—	—	—
Θ	10,7	11,4	11,4

Abscheidung der Ellagsäure aus de
sie zur Feststellung einer Formel de
rth gewesen wäre, gelingt nicht, d
die verdünnte Schwefelsäure nur ein
m immer ganz vollständige ist, un
ure in der sauren Flüssigkeit gelös
der Granatgerbsäure entbehrt dah

r der einfachste Ausdruck *ihrer Zusa*
ultat der Analyse.

		Gef.
C	51,7	51,7
H	3,4	3,3

erbindung, welche beim Fällen ein
mit essigsaurem Bleioxyd *entsteht, ge*
:

$\Theta_{20}H_{17}Pb\Theta_{13}$		
C	35,9	36,1
H	2,1	1,8
Pb	30,8	30,2

hen scheidet sich aus dieser Flüssigkeit ..
ystallinischer Säuren aus, die manchmal grösse
ziehbare ist.

Zersetzungsproducte aus dem Proteïnkörper der Lupinen dem Conglutin.

Man erhält zuerst nach 24stündigem Stehen der einge dampften Flüssigkeit *Tyrosin;* dann, wenn man nach Abfiltri en dieser Substanz etwas weiter concentrirt, nach 1—2 Tage hauptsächlich *Leucin;* hiernach ist noch etwas Wasser ver dampft worden. bei 5—6tägiger Ruhe, eine beträchtlich Menge eines *krystallinischen* mit nicht krystallinischer Substan gemengten Körpers (3. Ausscheidung). Filtrirt man letzter ab, befreit sie auf dem Filter durch gelindes Drücken m einem Platinspatel so viel als möglich von der Mutterlaug wäscht dann mit wenig lauwarmem Wasser, das einen The der unkrystallinischen Substanz auflöst, so hinterbleibt ei fast vollkommen weisses Krystallmehl, das in heissem Wass umkrystallisirt wird. Die erkaltete Lösung giebt nach längere Ruhe eine Krystallisation *stark glänzender, völlig klarer durch sichtiger Krystalle* von rhombischen Formen. Die Substan dieser Krystalle ist nach ihrem gesammten Verhalten nicht anderes als *Glutaminsäure*, welche ich unter den Zersetzung producten des Klebers auffand.

Die Analyse der Säure bestätigte dies; denn es wurd erhalten von

0,289 Grm. Substanz 0,4305 CO_2 und 0,1615 H_2O = 0,117 C und 0,0179 H.

0,236 Grm. Substanz 0,365 Platin-Salmiak = 0,0228 N.

Die hieraus berechneten Procentzahlen verglichen m der Berechnung aus der Formel der Säure zeigten fast voll kommene Uebereinstimmung.

	Gef.	Ber. nach der Formel $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$
C	40,62	40,81
H	6,21	6,12
N	9,66	9,52
O	43,51	43,45

Aus der von der Glutaminsäure abfiltrirten Mutterlaug lässt sich auch nach weiterer Concentration und nach langem Stehen an festen Substanzen nichts weiter gewinnen; di Behandlung derselben mit starkem und schwachem Alkoho

mit einem Gemenge von Aether und Alkohol ergab nur unklare Resultate. Da sie noch stark sauer reagirte und kohlensaure Salze, unter heftiger Kohlensäureentwicklung zersetzte, so sättigte ich bei einer neuen Darstellung mit kohlensaurem Baryt und erhielt, als ich dann starken Alkohol hinzufügte, sofort einen *klebrigen seidenglänzenden, bald zu einer sehr zähen Masse erstarrenden Niederschlag.* Aus demselben, der wiederholt in Wasser gelöst und mit Spiritus gefällt wurde, gewann ich nach Abscheidung des Ba mit Schwefelsäure eine *neue Säure*, welche ich auch aus dem *Legumin in derselben Weise dargestellt habe.* Näheres über diesen Körper folgt weiterhin bei dem Legumin.

Die von diesem Niederschlage abgegossenen Flüssigkeiten scheiden, wenn der Alkohol abdestillirt ist und sie dann hinreichend concentrirt sind, eine nicht bedeutende Menge eines *leucinähnlichen* Körpers ab, der aber, wie ich anzunehmen Grund habe, nicht mit dem Leucin identisch ist. Bei Behandlung der zuletzt übrig bleibenden zähen braunen Masse mit kochendem absoluten Alkohol bleibt der grösste Theil derselben ungelöst, aus der heissen Lösung aber scheidet sich beim Erkalten eine Substanz in voluminösen weissen Flocken ab, welche mit der Materie, die man bei gleicher Behandlung des zähflüssigen unkrystallinischen Restes aus den Kleberproteïnstoffen gewinnt und mit dem vorhin erwähnten leucinähnlichen Körper übereinzustimmen scheint. Analysen *dieser* 1) und der *aus Kleber erhaltenen Substanz* 2) gaben die Zusammensetzung:

	1.	2.
Θ	47,03	48,21
H	7,43	7,59
N	18,46	13,02
Θ	32,08	31,18

Diese stimmt annähernd zu der Formel $C_4H_7N\Theta_2$ oder $C_8H_{15}N_2\Theta_4$.

Den unkrystallinischen zähen bräunlichen, in absolutem Alkohol unlöslichen Rückstand, welcher in verhältnissmässig bedeutender Menge gewonnen wird, habe ich bis jetzt noch gar nicht untersucht.

ste des Legumins.

yrosin und Leucin aus der Zer-
feste Körper auf keine Weise
n oder Behandeln mit Alkohol

est (von 60 Grm. Erbsen-Legu-
srige, gelbliche Masse, bei de
n Wasserstoffstrome getrocknet
56 p.C. N.

rte und nach Monate langen
nbeträchtliche Quantität eine
hieden hatte, so versuchte ich
nd der Säure durch Sättigen de
mit kohlensaurem Baryt und
stand hierbei ein schmieriger
her Masse erstarrender Nieder
elöst und gefällt, das Barytsalz
ohne Zweifel wohl einer *Amin*
n aus Conglutin der Lupinen u
r identisch ist.

n Lösung dieses Salzes der Bary
ausgefällt, die Flüssigkeit dan
ehandlung mit Aether von alle
entfärbt und bis zu geringe
heiden sich in der Kälte und b
Wassers über Schwefelsäur
tallinische, oft ziemlich gros
menhängenden Krusten vereinig
nen über SO_3 oder auch an de
und Knollen meist zu einer *etw*
usammen und sind dann ziemlic

en stark sauren Geschmack, zer
er starkem Aufbrausen, *löst sie*
r, aus dem sie bei langsamer Ver
mer wieder in Knollen *ausscheide*
it folgenden Resultaten bei 10

1) *Substanz* aus dem *Proteïnkörper der Lupinen.*

0,2013 gaben 0,2835 $\text{Ꞓ}\Theta_2$ und 0,109 $H_2\Theta$ = 0,0773 Ꞓ und 0,0121 H, als Rückstand im Platinschiffchen = 0,006 Asche.

0,375 gaben 0,704 Platin-Salmiak = 0,044 N.

2) *Substanz aus Legumin.*

0,2315 gaben 0,3275 $\text{Ꞓ}\Theta_2$ und 0,1255 $H_2\Theta$ = 0,0893 Ꞓ und 0,0138 H, als Rückstand im Platinschiffchen = 0,0045 Asche.

0,205 gaben 0,384 Platin-Salmiak = 0,02407 N.

Nach Abrechnung der Asche erhält man nun für

	1.	2.	Mittel
Ꞓ	39,59	39,34	39,46
H	6,19	6,09	6,14
N	12,12	11,97	12,04
Θ	42,10	42,60	42,36

Dieser procentigen Zusammensetzung entspricht die Formel $2(\text{Ꞓ}_8H_7N\Theta_3) + \frac{1}{2}H_2\Theta$ oder $2(C_8H_7NO_6) + HO$, welche erfordert

	Ber.	Gef.
Ꞓ	39,50	39,46
H	6,17	6,14
N	11,52	12,04
Θ	42,81	42,36

Diese aber sieht man vom Wasser ab, drückt die *Zusammensetzung* der von Laurent und Gerhardt*) entdeckten *Succinaminsäure* aus, welche im freien Zustande nicht bekannt ist.

Um das Aequivalentgewicht der Säure zu bestimmen, stellte ich das Barytsalz dar, durch Kochen der Säurelösung mit kohlensaurem Baryt und bestimmte dessen Gehalt an Baryt durch Fällen mit Schwefelsäure. Das Salz bildet nach dem Verdunsten des Wassers eine gummiartige Masse; ich trocknete dasselbe bei 100° so lange, als eine Gewichtsabnahme statt fand, was 5 Tage dauerte. Da sich das Salz hierbei aber etwas braun gefärbt hatte und mit dieser Färbung auch in Wasser löste, so muss wohl auf eine theilweise, wenn auch nicht erhebliche Zersetzung während des Trocknens geschlossen werden.

*) Gerhardt, Traité de chimie organ. Tom II, p. 474.

ten Salzes gaben:
= 23,66 p.C. Ba.
aus welcher sich 22,74 p.C.
enen Inhalt an Baryum ziem-
erwiesen sein, dass die Säure
eine Aminsäure von der Zu-
$_{14}N_2\Theta_8$).
zt nicht untersuchen können,
ducte der Säure, namentlich
iger Säure, welche für die
e Säure Succinaminsäure ist
d. Sollte bei späteren Unter-
verden, dass die Säure eine
ürde ich ihr den Namen *Legu-*
t sich sehr leicht in Wasser
concentrirten Lösung erst nach
Weingeist ist sie auch beim
chter in schwächerem, etwa
und bildet aus solchen in der
ausgeschieden kleine durch-

---

keit, welche bei Fällung des
wird, giebt nach der Concentra-
e Masse, aus welcher bei län-
geringe Menge fester Substanz
weiche Substanz scheint allen
ähnlichen Materien aus Kleber
übereinzustimmen. *Doch muss*
all dieser Stoffe gegenwärtig auf

n Trocknen bei 134° 0,016 Verlust und .
aren Kalk (mit oxalsaurem Ammon ge-
Ca.
st sich :

	2.	Mittel	unter Berücksichtigung der gefundenen 5,13 p.C. Wasser
2	—	30,82	30,82
0	—	3,96	3,33
	—	45,32	40,76
7	20,06	19,96	19,96
	—	—	5,13

ch 5,13 p.C. Wasser enthält (bei 134°), so
mmensetzung der Formel $C_{10}H_6Ca_2O_{10},HO$

C	30,77
H	3,07
Ca	20,51
O	41,02
H_2O	4,61

einer Lösung der glutansauren Kalkerde
entsteht ein weisser, dichter, undeutlich
rschlag, der sich rasch absetzt. Derselbe
slich auch in kochendem Wasser. Zur
erbindung verwandte ich *ein in kleinen*
es Salz, das ich durch Kochen der freie
illung der Kalkerde durch Oxalsäure au
erhalten) mit kohlensaurem Blei gewann
urde mit wenig kohlensaurem Blei kur
n rasch filtrirt und im Wasserbade langsa
er noch heissen Flüssigkeit krystallisirt
arzen. Das Salz war etwas bräunlich g
ner schwach bräunlichen Färbung der ang

e der C- und H-bestimmung in diesem Bl
ngewandt, sind folgende:
ubstanz gaben 0,0260 CO_2 und 0,075 H_2O
und 0,00833 H.
chnen C 16,40, H 1,86.
n stimmen sehr gut zu der Zusammensetzu
$_6Pb_2O_{10},HO$:

ing hat und eine Säure ist, welche

em Kalksalz durch vorsichtige Aus-
lsäure dargestellt, schmeckte stark
ıer, möglichst concentrirt bleibt sie
h Monate langem Stehen über SO_3
Krystalle zu bilden. Gewöhnlich
gen Gehalt anderweiter Producte,
wird aber durch Behandlung mit
Analyse derselben habe ich wegen
zt nicht ausführen können.
ifellose Thatsache, dass man von
u einer der Aepfelsäure homologen
rfte vielleicht einiges Interesse dar-

XXV.

er die Pectinkörper.

Von

iedrich Rochleder.

er. d. kais. Akad. d. Wissensch. Jan. 1868.)

kommen Pectinkörper in nicht unbe-
Vährend die Samen keine Pectinsub-
wir sie in der Rinde der Wurzel, des
n den Kapseln der Früchte und in den

per in keinem nahen Zusammenhange
ohlehydraten stehen, geht aus der Un-
er von Fremy deutlich hervor.
ziehungen zu anderen Körpergruppen
elt ich es für nöthig, einige Versuche
e Anhaltspunkte in dieser Richtung zu

ehandlung mit Kalihydrat eine Portion
, welcher in der Rinde des Stammes und
ist.

Das wässerige Decoct dieser Rinde mit Bleizuckerlösung versetzt, giebt einen Niederschlag, der zum Theil in essigsäurehaltigem Wasser löslich, zum Theil darin unlöslich ist. Der unlösliche Theil enthält den Pectinkörper. Um diesen zu gewinnen, zersetzt man den in saurem Wasser unlöslichen Theil des Niederschlags durch Schwefelwasserstoff, filtrirt vom Schwefelblei ab und dampft das Filtrat auf ein kleines Volumen ein. Dem erkalteten Verdampfungsrückstande setzt man wasserfreien Alkohol zu, wodurch die Flüssigkeit zu einer durchscheinenden, gelblichen Gallerte erstarrt, die man auf einem Leinwandfilter abtropfen lässt, dann auspresst und in wenig siedendem Wasser löst. Die filtrirte Lösung wird mit Alkohol und etwas Salzsäure versetzt und die Gallerte wieder auf ein Leinwandfilter gebracht. Nach dem Abtropfen und Auspressen wird sie wieder in wenig Wasser gelöst und die Fällung durch Alkohol wiederholt. Zuletzt wird die zerriebene Substanz mit einem Gemisch von Alkohol und Aether von etwas Fett befreit.

Die so gereinigte Pectinsubstanz wurde mit Kalilauge gekocht, wodurch eine Lösung von metapectinsaurem Kali enstand, in welche Stücke von Kalihydrat eingetragen wurden. Es wurde das Erhitzen in einer geräumigen Silberschale so lange fortgesetzt, bis das Sieden in grossen Blasen aufgehört hatte und die Masse beim Erkalten erstarrte. Diese braune Masse wurde in einem Gemisch von Schwefelsäure mit dem vierfachen Volumen Wasser gelöst. Ein Theil des schwefelsauren Kali so wie einige schwarze Flocken schieden sich aus. Die abfiltrirte braune Flüssigkeit wurde im Sandbade der Destillation unterworfen bis beinahe die Hälfte derselben abdestillirt war. Das Destillat zeigte gegen Quecksilberoxyd und Höllensteinlösung das Verhalten einer Ameisensäurelösung. Der grösste Theil des Destillats wurde mit Barytwasser in geringem Ueberschuss versetzt, Kohlensäure eingeleitet, auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit siedendem Wasser ausgezogen und filtrirt. Das Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeengt, mit dem achtfachen Volumen Alkohol versetzt und erwärmt, verwandelte sich in einen Brei von Krystallen von ameisensaurem Baryt. Die von den Kry-

en abfiltrirte Flüssigkeit enthielt keine anderen fetten
ren oder sonstigen Substanzen.

Der Rückstand der Destillation wurde nach zwölfstün-
m Stehen in der Kälte von den Krystallen von schwefel-
em Kali abfiltrirt und mit Aether geschüttelt, der etwas
ohol enthielt. Die ätherische Lösung im Wasserbade
illirt, lässt eine braune Masse zurück, die sich in Wasser
einer trüben Flüssigkeit löst, die mit Bleizuckerlösung
illt wurde. Der zuerst fallende Niederschlag ist bräunlich
fast unlöslich in einem Gemisch von Essigsäure und
sser. Der später fallende Theil ist weniger gefärbt und
sich in Wasser, das mit Essigsäure versetzt ist, auf. So-
hl das in saurem Wasser unlösliche Bleisalz, als die Lösung
zweiten Salzes in saurem Wasser wurden mit Schwefel-
sserstoff behandelt. Das Bleisalz, welches in saurem Wasser
öslich war, gab neben Schwefelblei eine wenig gefärbte
ssigkeit, die durch Eindampfen hinreichend concentrirt zu
er Masse von Oxalsäurekrystallen erstarrte. Da ameisen-
ires Alkali in der Hitze durch Kalihydrat in oxalsaures Salz
ergeht, so erklärt sich das Vorkommen der Oxalsäure leicht.

Die Lösung des zweiten Bleisalzes in Essigsäure mit
wefelwasserstoff behandelt gab neben Schwefelblei, das
Entfärbungsmittel wirkt, eine schwach gelbliche Lösung,
im Wasserbade zum Trocknen gebracht wurde. Der
ckstand in wenig heissem Wasser gelöst, gab nach kurzem
hen Krystalle einer Säure, die alle Eigenschaften und
actionen der Protocatechusäure zeigten. Phloroglucin oder
dere Producte entstehen bei der Einwirkung des Alkali au
Metapectinsäure nicht, sie zerfällt geradezu in ameisen-
ures und protocatechusaures Kali, ein Theil des ameisen-
uren Salzes geht durch die Einwirkung des überschüssigen
kali in der Hitze in oxalsaures Salz über.

Verdoppeln wir die Formel, welche Fremy für die Meta
etinsäure aufgestellt hat, so lässt sich dieses Zerfallen de
etapectinsäure in Ameisensäure und Protocatechusäu
rch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{16}H_{10}O_{14} = C_2H_2O_4 + C_{14}H_6O_8 + 2HO.$$

Durch Erhitzen der Metapectinsäure auf 200° C. erhielt remy Pyropectinsäure, Kohlensäure und Wasser.

$$2(C_{16}H_{10}O_{14}) = C_{28}H_{18}O_{18} + 2(C_2O_4) + 2HO.$$

Beide Reactionen lassen keinen Zweifel darüber, dass die Metapectinsäure zwei Aequivalente Kohlenstoff in der Form des Kohlensäureradicales an der Stelle von zwei Aequivalenten Wasserstoff enthält, dass ganz abgesehen von der Gruppirung der übrigen Atome, die Metapectinsäure

$$= C_{14}\left\{\begin{matrix} C_2O_2 \\ H_{10} \end{matrix}\right\}O_{12} \text{ ist.}$$

Das Kohlensäureradical tritt bei dem Erhitzen bis auf 200° C. als Kohlensäure aus, bei der Einwirkung von Kalihydrat verbindet sich C_2O_2 mit KHO_2 zu ameisensaurem Kali. Neben diesem sollte die Säure $C_{14}H_{12}O_{14}$ entstehen, es zerfällt aber diese in Protocatechusäure und Wasser, $C_{14}H_{12}O_{14} = C_{14}H_6O_8 + 6HO$.

Die Pectinkörper bilden sich also allem Anscheine nach aus Säuren von der Zusammensetzung der Aesciglyoxalsäure ($= C_{14}H_6O_6$) unter Aufnahme von Kohlensäure, deren extraradicaler Sauerstoff dabei sich von dem Radicale trennt. Letzteres tritt an die Stelle von zwei Aequivalenten Wasserstoff in die Säure ein, während der extraradicale Sauerstoff der Kohlensäure mit dem verdrängten Wasserstoff sich zu Wasser vereinigt. Die Aesciglyoxalsäure, deren Phloroglucinverbindung den Gerbstoff der Rosskastanie vorstellt, kann also als das Material angesehen werden, aus welchem in dieser Pflanze die Pectinkörper entstehen.

Diese Bildung ist ganz ähnlich der Bildung der Quercitinsäure aus Aesciglyoxalsäure, bei welcher zwei Wasserstoffaequivalente in zwei Atomen Aesciglyoxalsäure durch das Radical der Kohlensäure ersetzt werden, so dass die Quercitinsäure als

$$\begin{matrix} C_{14}\left(H_5 \right) O_6 \\ \quad \left\} C_2O_2 \right\{ \\ C_{14}\left(H_5 \right) O_6 \end{matrix}$$

erscheint.

rper scheint hauptsächlich in
, worauf ich später ausführ-
nheit haben werde.

VI.

s Methylaldehyds.

on

Iofmann.

Berl. Akad.)

hylreihe ist unbekannt", alle
n es, und seit zwanzig Jahren
nen Zuhörern alljährlich Anzeige
icht befremdlich, dass man sich
schaft dieses Körpers zu machen.
Liebig's Meisterhand von dem
rfen hat, waren sämmtliche Glie-
n Voraus in vollendeter Schärfe
l nicht zu verkennen, dass dem
ch verschiedenen Richtungen hin
s beiwohnt. Eines der einfachsten
he, zwischen dem Grubengas und
e stehend, Uebergangsglied zwi-
d der Ameisensäure, je nach de
eton bringt die Verbindung CH,
Beziehungen zur Anschauung al
gegliederter Reihen. Allein ganz
liensten beansprucht der *Methyl*
keit auch noch aus einem anderen
he die Darlegung der *organischen*
eck des Unterrichts im Sinne der
ommen hat, bei der *unabweisbaren*
ylreihe als Ausgangspunkt der Be-
winnt der einfachste *Repräsentant*
anz überwiegende Bedeutung, und
Denjenigen, welchen Vorträge über

Statt den Luftstrom durch einen Saughahn zu aspiriren, kann man ihn zweckmässig auch durch einen Blasebalg in Bewegung setzen. Ich habe mich zu diesem Ende mitunter des Blasebalgs, einer guten Glasbläserlampe bedient. Diese Disposition ist besonders zu empfehlen, wenn man den Versuch in einer Vorlesung zeigen will. Man hat alsdann den Luftstrom mehr in der Gewalt und kann durch kräftiges Treten des Blasebalgs die Platinspirale ihrer ganzen Länge nach zum lebhaften Erglühen bringen. Es ist mir indessen bei so geleiteten Versuchen gelegentlich vorgekommen, dass das Gasgemenge in der Glasflasche explodirt ist. Der ganze Schaden hat aber alsdann darin bestanden, dass die Platinspirale aus dem Apparate herausgeschleudert wurde.

Die Flüssigkeit, welche sich in der Vorlage angesammelt hat, besitzt alle Eigenschaften, die man einer Lösung von Methylaldehyd in Methylalkohol zuzuschreiben berechtigt ist. Mit ein Paar Tropfen Ammoniak alkalisch gemacht und mit Silbernitrat versetzt, liefert sie schon bei mässigem Erwärmen einen tadellosen Silberspiegel, der wo möglich noch sicherer und leichter erscheint als bei dem Aethylaldehyd. Die Metallreduction findet hier in Folge zweier nach einander auftretenden Reactionen statt; zunächst wird der Aldehyd in Ameisensäure verwandelt, alsdann geht die Ameisensäure in Kohlensäure und Wasser über.

Erhitzt man das aldehydartige Destillat mit einigen Tropfen fixen Alkalis zum Sieden, so trübt sich die Flüssigkeit, nimmt eine gelbe Farbe an, und bald scheiden sich gelbbraune Oeltropfen aus, deren Geruch lebhaft an den des Aethylaldehydharzes erinnern.

Konnte nach den mitgetheilten Beobachtungen auch wohl nicht füglich bezweifelt werden, dass hier in der That ein Methylaldehyd vorlag, so schien es doch unabweislich geboten, die Bildung dieses Körpers durch einige Zahlen zu fixiren. Da, mit den Ferien vor der Thüre, nur wenig Aussicht vorhanden war, eine hinreichende Menge Material zu gewinnen, um den Methylaldehyd, der wohl gasförmig oder wenigstens ausserordentlich flüchtig sein wird, darzustellen, so musste ich mich für den Augenblick damit begnügen, denselben in

einem charakteristischen, leicht analysirbaren Abkömmlinge zu fassen. Die Schwerlöslichkeit und das grosse Krystallisationsvermögen, welches den Sulfaldehyd der Aethylreihe auszeichnet, mussten meine Aufmerksamkeit der Schwefelverbindung zulenken.

Leitet man durch das aldehydhaltige Destillat einen Strom von Schwefelwasserstoff, so trübt sich die Flüssigkeit bald unter Ausscheidung eines schwach knoblauchartig riechenden Körpers. Lässt man die gesättigte Lösung einige Stunden stehen, so mehrt sich die Trübung und es können sich selbst grössere Mengen dieses Körpers auf dem Boden des Gefässes ansammeln. Wird die Flüssigkeit alsdann mit ihrem halben Volum concentrirter Salzsäure versetzt und zum Sieden erhitzt, so klärt sie sich und erstarrt alsdann beim Erkalten zu einer prachtvollen Masse blendend weisser verfilzter Krystallnadeln. Diese Krystalle schmelzen bei 218° und verflüchtigen sich ohne Zersetzung. Sie sind sehr schwer löslich in siedendem Wasser, etwas mehr in Alkohol und noch etwas mehr in Aether. Für die Analyse wurden dieselben, um möglicher Weise beigemengten Schwefel zu entfernen, aus siedendem Wasser umkrystallisirt.

Die bei der Analyse erhaltenen Zahlen zeigten, dass die weissen Krystalle, wie diess nicht anders zu erwarten war, in der That die Zusammensetzung des Sulfaldehyds der Methylreihe

$$CH_2S$$

besitzen. Die Erzeugung dieses Körpers durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Oxydationsproduct des Methylalkohols muss jeden Zweifel über das Vorhandensein einer entsprechenden sauerstoffhaltigen Verbindung in diesem Producte verbannen.

Ich habe die Absicht, bei eintretender Winterkälte die beschriebenen Methylaldehyde etwas genauer zu erforschen. Zunächst wird es nothwendig sein, den sauerstoffhaltigen Körper zu isoliren, um seine Dampfdichte zu nehmen, denn es könnte hier möglicher Weise ein Aldehyd von höherem Molekulargewichte vorliegen. Es verdient ferner bemerkt zu werden, dass ein Körper von der Zusammensetzung CH_2S,

dessen Eigenschaften, soweit dieselben bekannt sind, von denen der oben beschriebenen Verbindung nicht sehr wesentlich abweichen, bereits vor einigen Jahren von Herrn Aimé Girard durch die Einwirkung des Wasserstoffs auf den Schwefelkohlenstoff erhalten, bis jetzt aber als Aldehydabkömmling nicht aufgefasst worden ist. Vergleichende Versuche müssen entscheiden, ob beide Körper identisch sind.

XXVII.

Notizen.

1) Ueber den Sylvin (Chlorkalium) von Kalusz in Galizien.

Von

G. Tschermak.

Seitdem die an Kalisalz reichen Schichten, welche das Steinsalzlager zu Stassfurt bedecken, zu industriellen Zwecken ausgebeutet werden und nachdem der genetische Zusammenhang zwischen dem Steinsalz und den Kalisalzen erkannt war, entstand die Frage, ob nicht auch an anderen Orten Kalisalze mit Steinsalzlagern in Verbindung vorkommen. Beide Salzbildungen, das Steinsalz sowie die Abraumsalze, stammen indirect aus dem Meere. Auf dem Grunde eines Salzsees haben sich zuerst Gyps und Steinsalz, als die schwerer löslichen Salze, gebildet, während das Magnesiasulfat sowie das Doppelsalz Chlorkalium - Chlormagnesium (der Carnallit) erst beim völligen Eintrocknen zum Absatze kamen. Günstige Umstände, eine rasche Bedeckung, schützten diese zerfliesslichen Salze vor der Auflösung. So wurde die Theorie des Stassfurter Salzlagers von F. Bischof und O. Volger ausgesprochen. Nach dieser war zu vermuthen, dass auch bei manchen anderen Steinsalzbildungen die gleichen Umstände den Absatz und die Erhaltung der Kalisalze begünstigt haben könnten.

Herr Margulies verfolgte den Gedanken weiter, fand noch im selben Jahre einen Kaligehalt in den Salinenproducten von Kalusz und überzeugte sich, dass eine nicht unbe-

salz und der Carnallit, dennoch im Bereiche des Carnallits und im Hangenden des Steinsalzes vorkommt. Das Auftreten der abgenagt aussehenden Steinsalzwürfelchen im Sylvin kommt daher, dass diese Krystalle bereits im Carnallit fertig gebildet lagen. Als nun Wasser hinzutrat und den Carnallit zerlegte, kam das Chlorkalium zur Krystallisation und umschloss die Steinsalzkryställchen. Das Chlormagnesium wurde weiter geführt.

So ist nun auch die Bildung des Sylvin in Kaluss zu erklären. So viel die bisherigen Nachrichten ergeben, findet sich dort kein Carnallit mehr. Derselbe ist entweder durchwegs zerlegt worden, oder er ist vielleicht nur noch in tieferen Horizonten erhalten. (Anz. d. Wien. Akad. 1868, No. 3.)

---

2) Ueber das Verhalten des Kobaltchlorürs zum Wasser und die Farbenänderungen der Kobaltoxydulverbindungen in der Wärme.

Herr Dr. Josef Bersch giebt in einer der Wiener Akad. vorgelegten Abhandlung Nachricht über die Existenz von drei Hydraten des Kobaltchlorürs, welcher eine Beschreibung der Eigenschaften dieser Verbindungen folgt. Die Farbenänderung von roth in blau beim Erwärmen der Hydrate des Kobaltchlorürs ist nicht die Folge von Bildung des wasserfreien Salzes, wie bisher angenommen wurde, sondern sie tritt bei völlig ungeänderter chemischer Zusammensetzung schon bei sehr niederer Temperatur ein, worüber der experimentelle Beweis angegeben wird. Das Hydrat mit 6 Aeq. Wasser ändert mit der Farbe gleichzeitig die Krystallform. Die Farbenänderung findet auch bei selbst verdünnten Lösungen und auch bei vollkommen wasserfreien Verbindungen des Kobaldoxyduls statt. Vf. ist der Ansicht, dass bei dem Blauwerden der Verbindungen des Kobaltoxyduls dasselbe in eine andere Modification übergehe, welche keine rothen, sondern blaue Salze bildet, und diese bei gewissen Verbindungen nur in der Hitze, bei anderen auch bei gewöhnlicher Temperatur bestehen können. Besonders günstig wirkt hierbei das Vorhandensein eines basischen Körpers.

(Anz. d. Wien. Akad. 1868, No. 3.)

---

3) Die vorläufigen Resultate einer chemischen Untersuchung des Milchsaftes der Antiaris toxicaria

von Dr. J. E. de Vry und Dr. E. Ludwig sind der Wiener Akademie vorgelegt worden.

Der von der Provinz Banjuwanjie im südöstlichen Theile der Insel Java herstammende Milchsaft ist weiss mit einem Stich ins Gelbliche, sein spec. Gew. = 1,06. Beim Abdampfen zur Trockene hinterlässt er 37,9 p.C. eines dunklen Harzes.

Die Verarbeitung des eingedampften Milchsaftes geschah durch aufeinanderfolgendes Ausziehen mit Steinöl (vom Kochpunkte 50—60° C.) und absolutem Alkohol, dabei blieben in diesen Flüssigkeiten etwa 47 p.C. ungelöst.

Der Auszug mit Steinöl enthält: ein krystallisirtes und ein amorphes Harz, einen kautschukartigen Körper, Fett (enthaltend Oelsäure, Palmitinsäure und Stearinsäure).

Der alkoholische Auszug enthält: Antiarin, eine organische Säure und einen zuckerartigen Körper.

Der unlösliche Rückstand besteht zum grössten Theile aus einem Eiweisskörper, wahrscheinlich Pflanzencasein.

Seiner chemischen Natur nach ist das Antiarin ein Glykosid, es zerlegt sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in ein gelbes Harz und Zucker.

Zusammensetzung im Mittel von fünf Analysen:

C	61,2
H	8,1
O	30,7
	100,0

Das krystallisirte Antiarharz, welches in federartig verzweigten seidenglänzenden Krystallen aus seinen Lösungen erhalten wird, unterscheidet sich sowohl in seinen chemischen als physikalischen Eigenschaften von dem durch Mulder als Antiarharz beschriebenen Körper.

Zusammensetzung im Mittel von drei Analysen:

C	83,9
H	11,9
O	4,2
	100,0

(Anz. d. Wien. Akad.)

4) Ueber die Gallenfarbstoffe.

Professor Dr. Maly in Olmütz hat der Wien. Akad. den ersten Theil seiner Untersuchungen hierüber mitgetheilt.

Es wird darin zunächst das Material erörtert, die Darstellung des Cholepyrrhins und dessen Eigenschaften beschrieben, und für letzteres die Formel $C_{16}H_{18}N_2O_3$ bestätigt.

Das Cholepyrrhin giebt eine Verbindung mit Wasser, ein eigenthümliches Hydrat, das nur bei niedriger Temperatur existirt.

Ausführlich wird die Biliverdinbildung erörtert und gezeigt, dass es namentlich drei Reihen von Reagentien giebt, unter deren Einfluss das Cholepyrrhin in Biliverdin übergeht; diese sind: 1) Säuren, 2) Alkalien, 3) Brom und Jod. Die beiden ersten bedingen die Biliverdinbildung durch directe Aufnahme von Sauerstoff; Brom und Jod wirken oxydirend auf Cholepyrrhin wie sonst durch Wasserzerlegung. Es wird durch eine Reihe von Versuchen dargethan, dass es bei Einwirkung der zwei ersten Reihen von Reagentien wirklich der atmosphärische Sauerstoff ist, welcher aufgenommen wird, und dass diese Menge 1 Atom beträgt. Ausserdem wirken oxydirend auf Cholepyrrhin Platinschwamm und Bleisuperoxyd, und bewirkt namentlich letzteres sehr rasch die Umwandlung von Cholepyrrhin in Biliverdin.

Die Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse des Biliverdins sind ausführlich untersucht; die Formel desselben ist entweder $C_{16}H_{18}N_2O_4$ oder $C_{16}H_{20}N_2O_5$, je nachdem ausser dem Sauerstoff auch noch ein Molekül Wasser aufgenommen wird oder nicht. Sie konnte wegen Mangels an Material noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Von grossem Interesse ist die Einwirkung des Broms in verdünnter alkoholischer Lösung auf das Cholepyrrhin; dieselbe bleibt nämlich nicht bei der Bildung von Biliverdin stehen, sondern giebt weiterhin prachtvoll gefärbte blaue, violette und rothe Körper und schliesslich eine weinrothe Flüssigkeit, also Körper von jenen Eigenschaften, wie sie bei der Gallenfarbprobe die verschiedenen Ringe bildend von oben herab einander folgen. In dieser Reaction hat man demnach

ging. Auch ihre chlorwasserstoffsaure Verbindung gab mit Platinchlorid eine krystallisirte Verbindung. Da die Zahlen, welche bei der Analyse der beiden Substanzen erhalten werden, ziemlich mit der Formel des Triamylamin übereinstimmen, so glaubt der Vf., dass diese Flüssigkeit unreines Triamylamin darstellt.

6) Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure und des Stickstoffs in Düngemitteln

giebt A. Baudrimont einige Notizen (Compt. rend. t. 64, p. 1279). Löst man die Asche von peruanischem Guano in verdünnter Salpetersäure und fällt nach dem Filtriren durch Ammoniak, so erhält man allen Kalk als dreibasich phosphorsaures Salz; dagegen kann noch Phosphorsäure aus Mangel an Kalk in Lösung bleiben, wie man sich durch folgende Probe überzeugen kann. Filtrirt man nämlich die ammoniakalische Flüssigkeit und fügt zu dieser etwas salpetersauren Kalk, so entsteht von Neuem ein Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Kalk. Man muss also bei der Bestimmung der Phosphorsäure im Peruguano als dreibasische Kalkverbindung stets ein Kalksalz zufügen, bevor man mit Ammoniak fällt.

Der Peruguano enthält flüchtiges kohlensaures Ammoniak, welches sich, wie man durch die Stickstoffbestimmung findet, beim Trocknen des Guano verflüchtigt. Enthält der gewöhnliche Guano 0,16 Stickstoff, so enthält der getrocknete nur etwa 0,12.

Die Kenntniss dieser Thatsache ist für den Landwirth von Nutzen, welcher diesen Stickstoff durch Zusatz von schwefelsauren Kalk zum Guano fixiren kann. Kohlensaures Ammoniak und schwefelsaurer Kalk zersetzen sich gegenseitig und das entstehende schwefelsaure Ammoniak ist nicht flüchtig.

achtet sie in der Gruppe der Cyanwasserstoffsäure-Aether oder Nitrile, deren Entdeckung wir Pelouze, deren genauere Erkenntniss wir den Arbeiten von Kolbe und Frankland einerseits und den Untersuchungen von Dumas, Malaguti und Le Blanc andererseits verdanken.

Einige Versuche, mit welchen ich in den letzten Wochen beschäftigt gewesen bin, haben mir gezeigt, dass auch die zweite Umbildungsweise nicht weniger häufig vorkommt, obwohl sie bis jetzt von den Chemikern kaum beobachtet worden ist.

Ich finde nämlich, dass einem jeden der bisher bekannten Cyanwasserstoffsäure-Aether oder Nitrile, ein zweiter Körper von ganz gleicher Zusammensetzung aber durchaus verschiedenen Eigenschaften entspricht und dass sich diese neuen Körper unter dem Einflusse des Wassers scharf nach der in der letzten Gleichung verzeichneten Reaction umsetzen.

Ein glücklicher Versuch hat mich zu der Entdeckung dieser eigenthümlichen Körpergruppe geführt. In einer Vorlesung wollte ich meinen Zuhörern die merkwürdige und im Sinne moderner Anschauungsweisen so lehrreiche Bildung der Blausäure aus Ammoniak und Chloroform zeigen, welche Herr Cloëz kennen gelehrt hat. Diese Bildung geht aber, wenn die beiden Körper allein aufeinander wirken, nur bei hoher Temperatur und unter Druck mit Sicherheit von Statten. Um sie abzukürzen und für einen Vorlesungsversuch umzugestalten, hatte ich, damit die gebildete Blausäure fixirt werde, die Mischung mit etwas Kali versetzt und war erfreut, schon nach einmaligem Aufkochen aus der Lösung eine reichliche Fällung von Berlinerblau zu erhalten. Die Leichtigkeit, mit welcher sich auf diese Weise die Verwandlung des Ammoniaks vollendet, liess mich später diesen Versuch mit verschiedenen Ammoniakabkömmlingen, und zumal mit mehreren Monaminen wiederholen, und ich war erstaunt, in einem jeden Falle eine sehr lebhafte Reaction eintreten zu sehen, in welcher sich Dämpfe von höchst eigenthümlichem, fast überwältigenden, mehr oder weniger an Blausäure erinnernden Geruch entwickelten. Nach einigen Versuchen gelang es mir diese Körper

$$\underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin}} + \underbrace{CHCl_3}_{\text{Chloroform}} = \underbrace{C_7H_5N}_{\text{Cyanphenyl}} + 3HCl$$

gegeben.

Das Cyanphenyl lässt sich nicht ohne Zersetzung verflüchtigen. Bei der Destillation erhält sich die Temperatur eine kurze Zeit lang constant bei 167°, welche Temperatur als der Siedepunkt des Cyanphenyls gelten darf, dann steigt das Quecksilber im Thermometer rasch bis auf 230°; es destillirt eine braune nicht mehr riechende Flüssigkeit über, welche beim Erkalten zu einer prachtvollen, durch Alkohol leicht zu reinigenden, allein noch nicht untersuchten Krystallmasse erstarrt. Das Cyanphenyl zeichnet sich durch die Leichtigkeit aus, mit welcher es sich mit anderen Cyaniden vereinigt; besonders schön krystallisirt die Verbindung, welche es mit dem Cyansilber bildet. Höchst charakteristisch ist sein Verhalten gegen Säuren. Während es von den Alkalien kaum angegriffen wird, verändert es sich schon bei der Berührung selbst mit verdünnten Säuren; bei der Einwirkung concentrirter Säure geräth die Mischung ins Sieden, und die Flüssigkeit enthält nach dem Erkalten nur noch Ameisensäure und Anilin.

$$\underbrace{C_7H_5N}_{\text{Cyanphenyl}} + 2H_2O = \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin}}.$$

Das isomere Benzonitril wird, wie bekannt, von Säuren nur langsam angegriffen, durch Alkalien aber rasch in Benzoësäure und Ammoniak verwandelt.

$$\underbrace{C_7H_5N}_{\text{Benzonitril}} + 2H_2O = \underbrace{C_7H_6O_2}_{\text{Benzoësäure}} + H_3N.$$

Der Uebergang des Benzonitrils in Benzoësäure, sowie überhaupt die Umbildung der Nitrile in die zugehörigen Ammoniaksalze findet nicht in *einem* Sprunge statt. Durch Fixirung von einem Wassermolekül verwandelt sich das Benzonitril in Benzamid.

$$\underbrace{C_7H_5N}_{\text{Benzonitril}} + H_2O = \underbrace{C_7H_7NO}_{\text{Benzamid}}.$$

Entsprechende Mittelglieder fehlen auch in der isomeren Reihe nicht. In dem vorliegenden Falle tritt das wohlbekannte Phenylformamid oder Formanilid als Zwischenglied auf:

$$\underbrace{C_7H_5N}_{\text{Cyanphenyl}} + H_2O = \underbrace{C_7H_7NO.}_{\text{Phenylformamid}}$$

Allein neben dem Phenylformamid figurirt in dieser Reihe ein zweites Zwischenproduct, welches unter den Abkömmlingen des Benzonitrils noch nicht nachgewiesen wurde *). Es ist diess die schon vor längerer Zeit von mir unter dem Namen *Methenyldiphenyldiamin* beschriebene, wohl charakterisirte organische Base, welche sich als eine Verbindung von Cyanphenyl mit Anilin auffassen lässt. Die Veränderungen, die das Cyanphenyl unter der Einwirkung des Wassers erleidet, vollenden sich demnach in folgender symmetrischen Reihenfolge:

$$\underbrace{C_{14}H_{10}N_2}_{\text{2 Mol. Cyanphenyl}} + 2H_2O = \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{C_{13}H_{12}N_2}_{\text{Methenyldiphenyldiamin}}$$

$$\underbrace{C_{13}H_{12}N_2}_{\text{Methenyldiphenyl-}} + H_2O = \underbrace{C_7H_7NO}_{\text{Phenylformamid}} + \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin}}$$

$$\underbrace{C_7H_7NO}_{\text{Phenylformamid}} + H_2O = \underbrace{CH_2O_2}_{\text{Ameisensäure}} + \underbrace{C_6H_7N.}_{\text{Anilin}}$$

Ein Blick auf diese Reihe von Formeln zeigt, dass sich die Auflösung des Cyanphenyls in völlig analoger Weise abwickelt wie die des Cyansäurephenyläthers, welche ich schon vor längerer Zeit untersucht habe.

$$\underbrace{C_{14}H_{10}N_2O_2}_{\text{2 Mol. Cyansäurephenyläther}} + 2H_2O = \underbrace{CH_2O_3}_{\text{Kohlensäurehydrat}} + \underbrace{C_{13}H_{12}N_2O}_{\text{Diphenylharnstoff}}$$

---

*) In seiner letzten Arbeit hat sich Gerhardt mit der Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf die Amide beschäftigt. Unter den von ihm dargestellten Verbindungen, welche in den von Cahours veröffentlichten hinterlassenen Fragmenten beschrieben sind, ist ein durch Behandlung von Benzanilid mit Phosphorpentachlorid gewonnenes Chlorid $C_{13}H_{10}NCl$. Durch die Einwirkung des Ammoniaks verwandelt sich dieses Chlorid in einen krystallinischen Körper. Es kann kaum bezweifelt werden, dass dieser Körper die dem Methenyldiphenyldiamin isomere Verbindung darstellt:

$$C_{13}H_{10}NCl + H_3N = C_{13}H_{12}N_2 + HCl.$$

$$\underbrace{C_{13}H_{12}N_2O}_{\text{Diphenylharnstoff}} + H_2O = \underbrace{C_7H_7NO_2}_{\text{wasserfreies Anilincarbonat}} + \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin}}$$

$$\underbrace{C_7H_7NO_2}_{\text{wasserfreies Anilincarbonat}} + H_2O = \underbrace{CH_2O_3}_{\text{Kohlensäure-hydrat}} + \underbrace{C_6H_7N}_{\text{Anilin}}.$$

Schliesslich will ich noch bemerken, dass ich das Chloroform auf Aethylamin, Amylamin und Toluidin habe einwirken lassen und bei diesen Versuchen, wie zu erwarten stand, ganz analoge Erscheinungen beobachtet habe. Ich behalte mir vor, weitere Mittheilungen über die Ergebnisse dieser Versuche zu machen. Ueberhaupt stellt die Einwirkung des Chloroforms auf andere Aminklassen, namentlich auf die Diamine und Triamine, sowie auf die entsprechenden Amide und vielleicht selbst auf einige der natürlichen Alkaloide eine reiche Ernte neuer Verbindungen in Aussicht. Endlich wird sich die neue Reaction auch wohl mit den höheren Homologen des Chloroforms ausführen lassen.

Die Erforschung einiger Glieder dieser Kette von Verbindungen, deren Zusammensetzung und Eigenschaften die Theorie im Voraus bezeichnet, beabsichtige ich zum Gegenstande einer besonderen Abhandlung zu machen.

II.

In dem vorhergehenden Abschnitte habe ich die Akademie auf eine neue Klasse von Körpern gelenkt, welche sich unter geeigneten Bedingungen durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine bilden. Ich habe ferner etwas umfassendere Angaben über ein Glied dieser neuen Klasse, über das Cyanphenyl mitgetheilt, dessen Studium mich bisher fast ausschliesslich in Anspruch genommen hat.

Seitdem habe ich mich etwas näher mit diesen Körpern beschäftigt, welche mir in der That in dem Maasse lieber geworden sind, als sich meine Bekanntschaft mit ihnen erweitert hat.

Aus einem scharfgezeichneten Bildungsprocesse hervorgehend, von ganz unerwarteten Eigenschaften, stabil unter

gewissen Verhältnissen, veränderlich unter anderen, durch eine Reactionsfähigkeit ausgezeichnet, wie sie nicht mannigfaltiger gedacht werden kann, vereinigen diese Körper alle Bedingungen, welche zu einer umfassenderen Arbeit einladen.

Ich befinde mich also auf der Schwelle einer längeren Untersuchung und muss die Akademie um Erlaubniss bitten, ihr die Ergebnisse derselben fragmentarisch und in der Reihenfolge mittheilen zu dürfen, in welcher sie sich bieten werden.

Cyanäthyl. Nachdem ich in der Phenylreihe die allgemeinen Charaktere der Reaction festgestellt hatte, musste sich meine Aufmerksamkeit naturgemäss der Aethylreihe zulenken.

Zu diesem Ende war vor Allem Aethylamin in grösserer Menge zu beschaffen.

Glücklicherweise stand mir hier, wie so oft in früheren Fällen, die Mitwirkung meines Freundes, des Herrn E. C. Nicholson in London zur Seite. Mit einem Interesse an meinen Untersuchungen, für welches ich ihm nicht genug dankbar sein kann, hat Herr Nicholson in einem seiner grossen Autoclaven nicht weniger als 20 Kilogramm Jodäthyl der Einwirkung des Ammoniaks unterworfen und die in diesem Process gebildeten Aethylammoniumsalze zu meiner Verfügung gestellt. Trennung und Reinigung dieser Salze lässt sich ohne Schwierigkeit bewerkstelligen *).

So war ich denn durch die glückliche Allianz der Wissenschaft und Industrie, welche unsere Zeit bezeichnet, im Stande, die Versuche in der Aethylreihe in ziemlich grossem Maassstabe auszuführen.

Versetzt man eine alkoholische Lösung von Aethylamin

*) Bei der Trennung der Aethylbasen mittelst Oxalsäureäthers, welche Herr Carrington Bolton aus New-York im hiesigen Laboratorium für mich hat ausführen wollen, erhält man das Aethylamin in der Form des schönkrystallisirten Diäthyloxamids. Ich bewahre das Aethylamin gewöhnlich in Gestalt dieser Oxalylverbindung auf. Für den vorliegenden Fall war es nur nöthig, diese Verbindung mit alkoholischer Kalilösung zu destilliren, um die für den Versuch erforderliche alkoholische Lösung von Aethylamin zu erhalten.

mit Chloroform und giesst die Mischung in eine Retorte, welche gepulvertes Kalihydrat enthält, so geräth die Flüssigkeit in heftiges Sieden und es destillirt ein Körper, dessen Geruch Alles überbietet, was die Chemie der Stickstoffverbindungen in dieser Beziehung bisher geleistet hat. Das Destillat enthält neben dem riechenden Körper noch Aethylamin, Chloroform, Alkohol und Wasser, und es bedarf einer grossen Reihe von Destillationen, um das Cyanäthyl aus diesem Gemenge zu isoliren. Da letzteres ziemlich flüchtig ist, so wird das häufige Fractioniren eine sehr peinliche Operation, und mehr als einmal, während ich mich mit diesen Versuchen beschäftigte, ist mein Laboratorium beinahe unzugänglich gewesen. Mit dem Thermometer auf 30° schien es zweckmässig, diese Untersuchung für den Augenblick zu unterbrechen und die Reindarstellung des Cyanäthyls auf eine kühlere Jahreszeit zu verschieben.

Ich war gleichwohl begierig, ein dem Cyanäthyl homologes Glied dieser Körpergruppe schon jetzt im Zustande der Reinheit zu gewinnen, um seine Eigenschaften mit denen des Cyanphenyls zu vergleichen. Die glücklichen Grenzen zwischen denen die Siedepunkte der Amylverbindungen liegen, liess mich den Versuch in der Amylreihe wiederholen.

Cyanamyl. Das Amylamin erleidet in der That unter dem Einflusse des Chloroforms genau dieselbe Umwandlung, welche ich bei dem Anilin beobachtet habe. 1 Mol. Amylamin und 1 Mol. Chloroform enthalten die Elemente von 1 Mol. Cyanamyl und 3 Mol. Chlorwasserstoffsäure.

$$\underbrace{C_5H_{13}N}_{\text{Amylamin}} + \underbrace{CHCl_3}_{\text{Chloroform}} = \underbrace{C_6H_{11}N}_{\text{Cyanamyl}} + 3HCl.$$

Das Cyanamyl ist eine farblos-durchsichtige, auf Wasser schwimmende, in Alkohol und Aether lösliche Flüssigkeit von bewältigendem aromatischen aber gleichzeitig an Blausäure erinnernden Geruch. Der Dampf besitzt in noch höherem Grade als der des Cyanphenyls die Eigenschaft, auf der Zunge einen unerträglich bitteren Geschmack und im Schlunde eine kratzende, erstickende Empfindung hervorzurufen. Das Cyanamyl lässt sich ohne Zersetzung destilliren; sein Siedepunkt

das Studium der anderen Glieder dieser Gruppe nicht weiter verfolgt, da andere ungleich interessantere Fragen auf Beantwortung harren.

Die Existenz einer neuen der Cyanwasserstoffsäure homologen Reihe von Verbindungen stellt die Existenz auch einer dem Cyan homologen Gruppe von Körpern in Aussicht. Die Bildung dieser Verbindungen muss in ganz ähnlicher Weise erfolgen, wenn man das Chloroform auf die Diamine einwirken lässt. Aus dem Aethylendiamin würde sich auf diese Weise das Dicyanäthylen erzeugen.

$$\underbrace{C_2H_8N_2}_{\text{Aethylendiamin}} + \underbrace{2CHCl_3}_{\text{Chloroform}} = \underbrace{C_4H_4N_2}_{\text{Dicyanäthylen}} + 6HCl.$$

Ich bin im Augenblick mit diesen Versuchen beschäftigt und werde nicht ermangeln, die Akademie von dem Ergebniss derselben in Kenntniss zu setzen.

III.

Die durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine entstehenden Cyanüre zeigen bei aller Verschiedenheit gleichwohl eine ausserordentliche Aehnlichkeit mit den Nitrilen, welches sich namentlich in dem Verhalten beider Körperclassen unter dem Einflusse des Wassers ausspricht. Die Aehnlichkeit ihrer Verwandlungen musste naturgemäss den Gedanken anregen, die Cyanüre auf demselben Wege zu erhalten, welchen man zur Erzeugung der Nitrile einschlägt. Wenn man im Stande ist, das Capronitril, welches sich bei der Einwirkung des Wassers in Capronsäure und Ammoniak zersetzt, durch Entwässerung mittelst Phosphorsäure aus capronsaurem Ammoniak wieder darzustellen, so lag die Idee nicht ferne, zu versuchen, ob sich das Cyanamyl, welches unter dem Einflusse des Wassers in Ameisensäure und Amylamin zerlegt wird, nicht auf ähnliche Weise, nämlich durch die Einwirkung wasserentziehender Agentien auf das ameisensaure Amylamin werde erhalten lassen. Mit der Darstellung des Cyanamyls durch Dehydratation wäre eine allgemeinere Auffassung der Cyanüre und Nitrile gegeben gewesen. Cyanamyl und Capronitril würden sich dann als die Endglieder einer Reihe von Isomeren dargestellt

machen wiederholt auf den unerträglichen Geruch aufmerksam, welchen die mit Hülfe von Cyankalium dargestellten Verbindungen besitzen, während die durch die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf die Ammoniaksalze gewonnenen Körper sehr angenehm aromatisch riechen.

In einer gemeinschaftlich mit Herrn Buckton ausgeführten Arbeit über die Einwirkung der Schwefelsäure auf die Amide und Nitrile habe ich selber Gelegenheit gehabt, das Cyanmethyl (Acetonitril) sowie das Cyanäthyl (Propionnitril) mehrfach aus methyl- und äthylschwefelsauren Salzen und Cyankalium darzustellen. In der Beschreibung unserer Versuche erwähnen wir der schauderhaft riechenden Körper, welche sich in diesen Reactionen bilden, auf deren Isolirun wir aber, da sie in zu geringen Mengen entstehen, verzichte mussten.

Eine sehr wesentliche Erweiterung hat die Kenntni dieser Körper durch die Untersuchungen von E. Meyer erhalten. Dieser Chemiker hat sich ebenfalls mit dem Studiu des Cyanäthyls beschäftigt, zu seiner Darstellung aber ein anderen Weg eingeschlagen. Bei der Einwirkung von J äthyl auf Cyansilber erhielt derselbe neben Jodsilber e wenig beständige Verbindung von Cyanäthyl mit Cyansilb welche krystallisirte und die Zusammensetzung $AgCN,C_2H_5$ zeigte. Auf der braunen Masse, in welcher diese Doppelv bindung neben Jodsilber enthalten war, schwamm eine Fl sigkeit von unerträglichem Geruch, welche sich bei Destillation als ein Gemenge erwies, aus dem kein Prod von constantem Siedepunkt erhalten werden konnte. D Behandlung der Flüssigkeit mit einer Säure verschwand widerliche Geruch und die Lösung enthielt nunmehr Ae amin, welches durch die Analyse des Platinsalzes identi wurde. Man sieht, hier liegen sämmtliche Charaktere welche den durch die Einwirkung des Chloroforms au primären Monamine gebildeten Cyanüren angehören, u lässt sich nicht bezweifeln, dass Herr Meyer sowohl i Cyansilberverbindung als auch in der gleichzeitig gebil

*) Dies. Journ. 67, 147.

lsigkeit das Aethylglied der isomeren Reihe von Cyanüren den Händen gehabt hat.

Wenn so bemerkenswerthe Resultate unbeachtet geblieben d, so lässt sich dieses nur dadurch erklären, dass Herr eyer es unterlassen hat, das neben dem Aethylamin aus nem Cyanür entstehende complementäre Product, die eisensäure, zu constatiren. Der Arbeit fehlte auf diese eise der Stempel der Vollendung, und man begreift, wie im ebrigen trefflich ausgeführte Versuche, von denen Herr eyer selbst mit grosser Bescheidenheit sagt, dass sie nicht m Abschlusse gekommen seien, dergestalt in Vergessenheit rathen konnten, dass in den vielen seit ihrer Veröffentlung verflossenen Jahren weder Herr Meyer selbst noch gend ein anderer Chemiker die Untersuchung wieder aufgenommen hat.

Mit der Erforschung der durch die Einwirkung des Chloroforms auf die primären Monamine war auch für diese älteren Interesse gewonnen, und es schien au le wünschenswerth, dieselben in der erworbenen Kenntnisse zu wiederholen habe ich eine Anzahl von organische r einwirken lassen.

odäthyl wirken bei gewöhnlicher Te auf Cyansilber ein. In zugeschmolzen zt, erfolgt alsbald Einwirkung, und na n Stunden ist die Reaction vollend braune harzige Masse, auf welcher e t von dem charakteristischen Geru e schwimmt.

nigen Vorversuchen die Reaction als ausgestellt hatte und es nicht ganz le h Digestion in geschlossenen Röhren beschaffen, so wiederholte ich den ne, da zu erwarten stand, dass das h ich für den Angriff geeigneter erw artung hat sich in erfreulicher Weis ge von 2 Mol. Cyansilber und 1 Mol. sserordentlicher Heftigkeit bei dem S

punkte des Jodamyls*). Es ist zweckmässig, die Operation nicht in allzu grossem Maassstabe vorzunehmen und sich sorgfältig gegen das auftretende Gas zu schützen, welches aus gleichen Volumen wasserfreier Blausäure und Amylen besteht, denen kleine Mengen des furchtbar riechenden Cyanamyls beigemengt sind. Ich habe den Versuch in einer Retorte ausgeführt, deren Hals in das untere Ende eines Kühlapparats befestigt war. Die Gase traten aus dem oberen Ende dieses Kühlapparats in ein System von Waschflaschen ein, von denen die erste leer und zur Aufnahme von übergerissenem Cyanamyl bestimmt war, während sich in der zweiten mit Wasser gefüllten, die Blausäure, in der dritten Brom und Wasser enthaltenden das Amylen verdichtete. Da der Versuch ziemlich häufig ausgeführt wurde, so habe ich während meiner Untersuchung ganz erkleckliche Mengen von Bromamylen auf diese Weise erhalten. Nach kurzer Digestion ist die Reaction vollendet und man hat nunmehr in der Retorte eine braune zähflüssige Masse, welche beim Erkalten nahezu erstarrt und neben Jodsilber eine Verbindung von Cyanamyl und Cyansilber enthält. Die Reaction ist also vorzugsweise nach der Gleichung

$$\underbrace{C_5H_{11}I}_{\text{Jodamyl}} + \underbrace{2AgCN}_{\text{Cyansilber}} = AgI + \underbrace{AgCN,C_5H_{11}CN}_{\text{Verb. v. Cyansilber mit Cyanamyl}}$$

verlaufen; gleichzeitig aber hat sich eine gewisse Menge des neugebildeten Cyanamyls nach der Gleichung

$$\underbrace{C_5H_{11}CN}_{\text{Cyanamyl}} = \underbrace{C_5H_{10}}_{\text{Amylen}} + \underbrace{CHN}_{\text{Blausäure}}$$

gespalten, und zwar eine um so grössere Menge, je mehr man im Grossen gearbeitet hat und die Reaction stürmisch geworden ist.

Es handelt sich nun darum, das Cyanamyl von dem Cyansilber und dem Jodsilber zu trennen. Ich habe bis jetzt kein

---

*) Ich habe auch die Einwirkung des Jodallyls auf das Cyansilber untersucht. Diese beiden Substanzen wirken mit explosiver Heftigkeit auf einander ein. Das Product besitzt den Geruch der übrigen in diese Classe gehörenden Körper.

Polyjodüre, wie z. B. die Dijodüre des Methylens und Aethylens, sowie das Jodoform zu den zugänglichsten Substanzen gehören.

Wenn es mir bis jetzt noch nicht gelungen ist, das mit dem von Herrn Maxwell Simpson dargestellten isomere Aethylendicyanür $C_4H_4N_2$ darzustellen, so trägt der Mangel einer hinreichenden Menge von Aethylendiamin allein die Schuld. Ich werde jetzt versuchen, dieses Dicyanür durch die Einwirkung des Jodäthylens auf das Cyansilber zu gewinnen.

Schliesslich sei es mir noch gestattet, auf die Wahrscheinlichkeit der Existenz einer isomeren Reihe von Sulfocyanüren hinzuweisen. Bereits hat Herr Cloëz dargethan, dass die Einwirkung des Chlorcyans auf Kaliumäthylat die Bildung eines Aethylcyanats bedingt, dessen Eigenschaften von denen des von Herrn Würtz entdeckten vollkommen abweichen. Vergleicht man andererseits die Sulfocyanüre des Methyls und Aethyls mit denen des Allyls und Phenyls, so lässt sich nicht bezweifeln, dass wir hier den Repräsentanten zweier wesentlich verschiedener Körpergruppen gegenüberstehen, und dass die Glieder der Methyl- und Aethylreihe, welche dem Senföl und dem Sulfocyanphenyl entsprechen, noch zu entdecken sind. Versuche, mit denen ich eben beschäftigt bin, werden ermitteln, ob sich diese Körper nicht vielleicht durch die Einwirkung des Jodmethyls und des Jodäthyls auf das Schwefelcyansilber erhalten lassen.

Ich will diese Mittheilung nicht schliessen, ohne den Herren Dr. Sell und Dr. Pinner für die eifrige Hülfe zu danken, welche sie mir bei Anstellung der beschriebenen Versuche geleistet haben.

stimmtes Volumen und nahm davon zu den einzelnen Bestimmungen entsprechende Mengen; der ungelöste Rückstand — hauptsächlich bestehend aus basisch phosphorsaurem Kalk und Magnesiasalz nebst etwas Kalisalz — wurde geglüht und gewogen und dann bekannter Weise analysirt.

Es muss bemerkt werden, dass *die meisten untersuchten Lösungen kein Natron* und *einige nur Spuren davon* (mit dem Spectralapparat geprüft) enthielten. Die Asche war immer frei von $\Theta\Theta_2$.

Ich stelle die Resultate im Folgenden übersichtlich zusammen:

In der Fällungsflüssigkeit von 100 Grm. der Samen wurden gefunden

		1) Gelbe Felderbsen a.	b.	2) Linsen	3) Süsse Mandeln	4) Weisse Bohnen*)	5) Schwarze Wicken	6) Blaue Lupinen
(Unlöslich in Wasser)	$\dot{C}a$	0,035	0,028	0,033	0,123	0,046	0,035	0,063
	$\dot{M}g$	0,073	0,094	0,068	0,114	0,161	0,111	0,141
	PO_5	0,146	0,169	0,146	0,327	0,297	0,240	0,305
	$\ddot{F}ePO_5$	Spur	Spur	Spur	Spur	0,008	0,003	Spur
	$\dot{K}$	0,061	0,091	0,062	0,170	0,173	0,152**)	0,202***)
(Löslich in Wasser)	$\dot{K}$	0,642	0,662	0,439	0,595	1,428	0,831	0,393
	PO_5	0,228	0,221	0,153	0,097	0,455	0,307	0,105
	$\ddot{S}$	0,096	0,104	0,115	0,064	0,056	0,083	0,087
	Cl	0,0335	0,038	0,099	Spur	Spur	0,149	Spur
	K	0,0367	0,042	0,110	—	—		—
		1,351	1,449	1,225	1,520	2,624	1,911	1,299

Nach Salzen berechnet.

	1) Gelbe Felderbsen a.	b.	2) Linsen	3) Süsse Mandeln	4) Weisse Bohnen	5) Schwarze Wicken	6) Blaue Lupinen
$\dot{K}\ddot{S}$	0,208	0,226	0,248	0,183	0,122	0,181	0,190
$\dot{K}_3\dddot{P}$	0,774	0,762	0,457	0,470	1,518	1,149	{0,395 / 0,263} 0,[illegible]
$\dot{C}a_3\dddot{P}$	0,064	0,051	0,061	0,227	0,100	0,065	0,116
$\dot{M}g_3\dddot{P}$	0,160	0,206	0,149	0,249	0,351	0,242	0,308
$\ddot{F}e\dddot{P}$	—	—	—	—	0,008	0,003	—
KCl	0,070	0,080	0,210	—	—	0,249	—
$\dot{K}$	0,075	0,142	—	0,391	0,525	0,122	0,027
	1,351	1,467	1,226	1,520	2,624	1,911	1,299

*) Diese Bohnen gaben 4,09 p.C. Asche.

**) Diese Zahl durch Differenz bestimmt.

***) Desgl.

ässerigen Lösungen der Samen erscheinen um so klarer
ach längerem Stehen), je grösser die Mengen überschüssigen
alis und bleiben immer sehr trübe, wenn als Lösungsmittel
ur basisch phosphorsaures Kali vorhanden ist (Linsen, blaue
upinen).

Mit dem Ergebniss der Analysen der Fällungsflüssig-
eiten stimmen auch die Resultate der Analysen von Erbsen-,
ohnen-, Linsen- etc. Aschen im Allgemeinen überein. Be-
echnet man z. B. nach Durchschnittsanalysen von Erbsen-
schen, wie sie die Zusammenstellung von Emil Wolff*)
der von Liebig's Chemie in ihrer Anwendung auf Agri-
ultur etc. u. A. m. darbieten**), das Verhältniss von K̇ und
, wenn man Ċa und Ṁg als basisch phosphorsaure Salze be-
echnet, die Schwefelsäure aber als Product der Verbrennung
er Proteïnstoffe der Samen angesehen wird, so ergiebt sich

nach Wolff	nach Way und Ogston (mittlerer Gehalt)
KO : PO_5	KO : PO_5
= 3,6 : 1	= 3,22 : 1

lso ein namhafter Ueberschuss an KO, welchen man als ver-
unden mit Legumin ansehen darf.

Ohne Zweifel werden aber unter manchen Verhältnissen
des Bodens etc.) auch kaliärmere Erbsen erzeugt, wie man
ach verschiedenen Erbsenaschenanalysen schliessen muss, in
welchen das Verhältniss nach Maassgabe der angegebenen
Berechnungsweise geringer ist als 3 : 1, in denen die Phos-
phorsäure den Basen gegenüber gleichsam dominirt; diese
dürften aber sicherlich eine geringe Menge löslichen Legumin
darbieten. Und diese Erbsen sind es wahrscheinlich auch
welche die bekannte *Erscheinung des Hartkochens* zeigen oder
sich schwer weich kochen lassen, aber bei Zusatz von ei
wenig Soda oder Aetznatronlösung leicht weich zu kochen sind

Aehnlich wie beim Legumin sind die Verhältnisse bei
Conglutin; in der wässerigen Lösung der Mandeln, die w
obige Analyse zeigt, viel Ueberschuss an Kali enthält, find

*) Wolff, die mittlere Zusammensetzung der Asche aller land- u
forstwirthschaftlich wichtigen Stoffe, Stuttgart 1865, p. 81.

**) Bd. 1, p. 392—393.

sich bedeutende Mengen davon gelöst, in der von Lupinen dagegen sehr geringe Mengen, weil diese nur basisch phosphorsaures Kali enthalten oder wie die Analyse der Asche von gelben Lupinen *) zeigt, die Basen $\dot{C}a$, $\dot{M}g$ und $\dot{K}$ in einem Aequivalent-Verhältniss zu PO_5, das durch die Zahlen 2,5 (RO) = 1 (PO_5) nahezu ausgedrückt werden kann.

Wie leicht sich die Kleberproteïnstoffe Gliadin, Mucedin, Glutenfibrin etc. in Wasser lösen, das sehr geringe Mengen Kali enthält, ist bekannt; dass sie nun aus Weizen durch Wasser nicht gelöst werden, hat seinen Grund wohl allein darin, dass das Weizenkorn phosphorsaure Salze enthält von der Zusammensetzung 2,5 (RO) = 1 (PO_5), also so viel PO_5, dass ein lösendes basisches Kalisalz oder auch überschüssiges Kali, das an organische Körper gebunden bliebe, nicht bestehen kann. Würde sich diess Verhältniss ändern, der Gehalt an Kali und anderen Basen in irgend einem Falle so gross sein, dass das Verhältniss zur PO_5 sich wie 3 : 1 gestaltete, dann würde es gewiss schwierig, wenn nicht unmöglich sein, Kleber aus Mehl auszuwaschen, denn das basisch phosphorsaure Kali würde einen grossen Theil des Klebers in Wasser löslich machen.

Die Zusammensetzung der Asche der Samen, der grössere oder geringere Gehalt an Phosphorsäure und Kali, wie auch Kalk und Magnesia, hat sonach auf die Löslichkeit oder Unlöslichkeit verschiedener Proteïnkörper einen hervorragenden Einfluss und eine Aenderung derselben durch irgend welche Ursachen herbeigeführt, muss nothwendig auch diese Löslichkeitsverhältnisse modificiren.

---

*) E. Heiden, landw. Versuchsstationen, 8, 457.

XXX.

Ueber die Zusammensetzung der überjodsauren Salze.

Von

Rammelsberg.

(Monatsber. d. kön. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. Nov. 1867.)

Seitdem Magnus und Ammermüller im Jahre 1833 die Ueberjodsäure entdeckt und die Alkali- und Silbersalze beschrieben haben, sind diese interessanten Verbindungen nur von wenigen Chemikern weiter verfolgt worden. Allerdings hatte ich einige Jahre später, gelegentlich meiner Untersuchungen der jodsauren Salze, neue Bildungsweisen der Ueberjodsäure gefunden, auch die Formen einiger ihrer Salze näher bestimmt; eine specielle Arbeit über dieselben gedieh indessen wenig über die ersten Anfänge hinaus.

So ist denn nur eine Abhandlung von Langlois aus dem Jahre 1852 zu erwähnen, welche sich mit den Hyperjodaten eingehender beschäftigt, allein diese Arbeit ist viel zu fragmentarisch, als dass sie eine sichere Grundlage für unsere Kenntnisse abgeben könnte.

Die Ueberjodsäure gehört zu jener kleinen Gruppe von Säuren, deren Anhydride 7 At. Sauerstoff enthalten. Es sind die Ueberchlorsäure und die Uebermangansäure, welche hierher gehören, und nicht mit Unrecht vermuthet man, dass auch die höchsten Säurestufen des Osmiums und Rutheniums Glieder dieser Gruppe seien. Erst in der letzten Zeit ist das Anhydrid der Uebermangansäure auf Mitscherlich's Veranlassung dargestellt worden; allein die Anhydride der Ueberchlor- und Ueberjodsäure sind zur Zeit noch unbekannt.

Wenn die Oxysäuren der Chlorgruppe auch gewisser Analogien nicht entbehren — wir werden in dieser Hinsicht die Isomorphie ihrer Salze anzuführen haben — so treten doch wesentliche Verschiedenheiten schon in Bezug auf ihre Bildung hervor.

Ich brauche nicht an die Bildungsweise der Ueberchlorsäure zu erinnern; jodsaures Kali liefert, wie ich längst gezeigt habe, beim Erhitzen kein überjodsaures Kali, und

n Silbersalz mit 2 At. Basis und nur 1 At. Wasser, und dass ein Kali-, ein Natron- und ein Silbersalz giebt, welche asserfrei sind und nur 1 At. Basis enthalten, Thatsachen, elche er, einer leicht aufgebauten Hypothese zu Liebe, ignort hat.

Das Faktische ist: es giebt verschiedene Sättigungsufen bei den überjodsauren Salzen. Es entsteht also die rage: Welche derselben ist die normale? Offenbar diejenige, welcher das Verhältniss des Metalls zum Jod dasselbe ist ie in der freien Säure, in welcher an Stelle des Metalls die uivalente Menge Wasserstoff enthalten ist.

Diese Frage lässt sich indessen nicht eher beantworten, vor feststeht, welche Zusammensetzung, d. h. wie viel Wasrstoffatome das Säuremolekül hat.

Die Entdecker der Säure haben keine Angaben über ihre isammensetzung mitgetheilt. Bengieser, welcher im essener Laboratorium Versuche über die Darstellung der berjodsäure anstellte, führt an, die Krystalle schmelzen bei 0°, verlieren bei 160° ihr Krystallwasser, und der Rest zertze sich bei 190° in Jodsäure (anhydrid) und Sauerstoff. s diesen Angaben würde folgen, dass das Anhydrid der ure, J_2O_7, sich bei 160° bildet und eine Temperaturerhöhung n 30° erträgt. Ueber die Menge des Wassers erfahren wi ;hts.

Langlois bestätigt den Schmelzpunkt der krystallisirte ure, 130°; er findet aber, dass sie erst bei 200° alles Wasse d zugleich $^2/_7$ ihres Sauerstoffs verliert, indem sie sich i dsäureanhydrid verwandelt. Die Menge des Wassers un s Sauerstoffs fand er = 26,94 p.C. und daraus schloss e e krystallisirte Ueberjodsäure enthalte 5 At. Wasser.

Offenbar liegt in diesen Angaben mehr als ein Wide ruch. Krystalle reiner Ueberjodsäure, die aus dem orang then Silbersalz durch Wasser bereitet war, behalten üb hwefelsäure ihre Durchsichtigkeit und verlieren nichts a ewicht. Erhitzt man sie vorsichtig in einer kleinen Retor hinterlassen sie 73,26 p.C. J_2O_5, dessen Jodgehalt du ne volumetrische Probe sich leicht controliren lässt. Hiera

in Form dieses Salzes bestimmt, und entweder die Menge des scharf getrockneten Salzes oder die jenes Gemenges nach dem Schmelzen des Salzes ermittelt. Die Resultate sind um so schärfer, je weniger freie Salpetersäure bei der Fällung zugegen war.

Man sieht, dass dieses Salz der krystallisirten Ueberjodsäure entspricht.

Alle diese Silbersalze verwandeln sich, wenn man sie mit Salpetersäure erhitzt, oder ihre Auflösung in dieser Säure in der Wärme verdampft, in ein schön orangerothes Salz, dessen Krystalle, obwohl sehr klein, sich doch als Quadratoktaëder erkennen lassen, deren Endkanten unter 99°, die Seitenkanten unter 133° zusammenstossen.

Dieses Salz ist $AgJO_4$ und zerfällt durch Wasser in freie Säure und das basischere Salz $Ag_4J_2O_9$, und zwar erscheint bei Anwendung von kaltem Wasser das gelbe Hydrat mit 3 aq, mit heissem Wasser das braunrothe mit aq. Dieses Verhalten, welches die Entdecker der Säure schon beobachteten, giebt das beste Mittel ab, reine Ueberjodsäure zu erhalten, wozu weder das Bleisalz noch das Barytsalz sich eignen.

Bei der Zersetzung durch Wasser treten 4 Mol. $AgJO_4$ in Wirksamkeit gegen Wasser:

$$4AgJO_4 + H_2O = 2HJO_4, Ag_4J_2O_9. \text{ Oder}$$
$$4AgJO_4 + 5H_2O = 2H_5JO_6; Ag_4J_2O_9.$$

Ueberjodsaures Natron. Die Bildung eines fast unlöslichen Salzes beim Einleiten von Chlor in ein Gemisch von jodsaurem Natron und Natronlauge führte bekanntlich zur Entdeckung der Ueberjodsäure, und wir wissen durch Magnus und Ammermüller, dass dieses Natronsalz, dem gelben Silbersalze genau entsprechend, $Na_4J_2O_9 + 3aq$ ist.

Langlois fand, dass es das Wasser erst bei einer Temperatur über 200° verliert, und folgerte daraus, dass es basisches Wasser sei. Ich habe mich zwar überzeugt, dass bei 220° die 3 Mol. Wasser entweichen, erkläre es jedoch im Hinblick auf die Silbersalze für ganz ungerechtfertigt, das Salz als wasserstoffhaltig, etwa als $(Na_2, H_3)JO_6$ zu betrachten.

Wir wissen ferner aus den Versuchen von Magnus und Ammermüller, dass es in der Hitze zuerst $^2/_3$, schliesslich

krystallisirt daraus in gelben, durchsichtigen, diamantglän-
zenden Rhomboëdern, die einen Endkantenwinkel von 74°
haben, mit dem ersten stumpferen und der Endfläche com-
binirt sind und am Licht sich dunkel färben. Durch Erwärmen
mit Wasser wird dieses gelbe Salz mit Beibehaltung seiner
Form in ein dunkelzinnoberrothes, bei feiner Vertheilung fast
schwarz erscheinendes Salz verwandelt, dessen Pulver jedoch
immer roth ist. Wie wir aus den Versuchen von Magnus
und Ammermüller wissen, beruht der Unterschied beide
Salze auf ihrem verschiedenen Wassergehalt. Das gelbe Sal
ist $Ag_4J_2O_9 + 3aq$, das rothe ist $Ag_4J_2O_9 + aq$. Ich hab
gefunden, dass das erstere, trocken bis 100° erwärmt, seine
ganzen Wassergehalt (6 p.C.) verliert, und halte demnach de
selben lediglich für Krystallwasser *).

Bekanntlich verwandeln sich diese Salze in der Hit
unter Sauerstoffentwicklung in ein Gemenge von Silber u
Jodsilber, 2Ag,2AgJ, allein ich habe mich überzeugt, da
sie, vorsichtig geschmolzen (was eine Temperatur von me
als 300° erfordert) zuvörderst unter Verlust von 1/3 des Sau
stoffs in ein Gemenge von Silber und jodsaurem Silb
$2Ag,2AgJO_3$, übergehen.

Fällt man aber die Auflösung eines überjodsauren Salz
welche weniger freie Salpetersäure enthält, oder fast neut
ist, mit salpetersaurem Silber, so ist der entstehende Nied
schlag braun und nach dem Absetzen fast schwarz. Wie e
scheint, hat man dieses Salz bisher für identisch mit d
rothbraunen $Ag_4J_2O_9 + aq$ gehalten. Diess ist unrichtig;
Niederschlag ist ein wasserfreies basisches Salz, genau e
sprechend jenen Hyperjodaten, welche, wie ich vor la
Zeit schon gezeigt habe, beim Erhitzen der Jodate von
ryum etc. sich bilden, mithin Ag_5JO_6. Es ist bis 200° un
änderlich, schmilzt später und hinterlässt 87,4 p.C. e
Gemenges von 1 Mol. Jodsilber und 2 Mol. Silber, AgJ,2
die sich durch verdünnte Salpetersäure leicht trennen la

Ich habe den Jodgehalt löslicher Hyperjodate sehr hä

*) Es ist eine ungewöhnliche Erscheinung, dass zwei Hydrat
selben Salzes eine so ganz verschiedene Farbe haben. Viel hä
sind Farbendifferenzen bei einem wasserfreien Salz und seinem H

n an d...

...en, in 12 Th. Wasser
...talle verlieren ihren
schon über Schwefel-
275° verwandelt sich
...atürlich späterhin in

...n von Chlor in eine
welche mit Aetzkali
...ystallinisches schwer-
...alten äusserlich dem
...ht, so ist das Resultat
...ur bestätigen, was die
...aben, dass diess über-
beschriebenen Natron-
...ze analog ist.
von mittlerer Tempe-
... sind daher sehr klein.
...m zu bestimmen, und
...em überchlorsauren Kali
...auer.
führen an, dass dieses
... in ein noch schwerer
...$_4J_2O_9$ übergeht, dessen

...ährend, niemals dieses
...t desselben mit 9 Mol.
...lkommen durchsichtigen
...gliedrigen System ange-
...h. Wasser von mittlerer
Wassergehalt (22²/₃ p.C.)
oder auch bei 100° ent-
bei dem entsprechenden
...die Rede sein. Sein Ver-
... Magnus und Ammer-

talle untersucht sein wird, u
· auf diesen Gegenstand zurück
emerkungen über die Säuregrup
ıre gehört.
Salze sind nur in einer einzi

$O_4, \overset{II}{R}Cl_2O_8$.

)$_4$ ist flüssig und leicht zerset
ein krystallisirendes Hydrat.
ınnt.
ıngansauren Salzen kennen wi

)$_4$ und $\overset{II}{R}Mn_2O_8$.

)$_4$ ist nicht in concreter Form
ssigkeit bekannt. Beide sind

en Salzen sind vorläufig drei R

$\overset{I}{R}_4J_2O_9$	$\overset{I}{R}_5JO_6$
ı. $\overset{II}{R}_2J_2O_9$	u. $\overset{II}{R}_5J_2O_{12}$
$Ag_4J_2O_9$	* Ag_5JO_6
$Na_4J_2O_9$	
* $K_4J_2O_9$	
$Am_4J_2O_9$	
* $Ba_2J_2O_9$	* $Ba_5J_2O_{12}$

hneten Salze sind wasserfrei erhalt

emäss, die erste Reihe die n
wir zwei Arten basischer Salze
. Dann aber ist die Säure selbs
die krystallisirte würde 2 Mol.

alen Salze existiren nur bei
eagiren sämmtlich sauer; di
lden sich in sauren Flüssigkei

n Kalilauge nicht besser als in Wa
erans.

stiren bei ein- und mehrwerthigen Metallen. Sie könn
glich mit grösserem Recht als normale gelten, obw
J_2O_9 alkalisch reagirt. Dann wäre die Säure $H_4J_2O_9$ te
drisch, die krystallisirte enthielte 3 Mol. Wasser, und
ste Salzreihe wäre

$$\left.\begin{array}{r}\overset{I}{R}_4J_2O_7\\ J_2O_7\end{array}\right\}$$

Nimmt man endlich mit Langlois die Säure als H_5
e pentahydrisch, so ist die letzte Salzreihe die normale
e beiden anderen sind:

$$\left.\begin{array}{r}\overset{I}{R}_5JO_6\\ 2J_2O_7\end{array}\right\} \qquad \left.\begin{array}{r}4\overset{I}{R}_5JO_6\\ 3J_2O_7\end{array}\right\}$$

Kein Salz der Ueberjodsäure zeigt neutrale Reaction

XXXI.

Ueber die alkalische Reaction einiger Minerale

Von

Prof. A. Kenngott.

Im Anschluss an die früher (dies. Journ. 101, 1 und
mitgetheilten Versuche habe ich noch fernere Versuche i
auf der alkalischen Reaction angestellt, deren Resulta
nachfolgenden sind:

Apophyllit. Da bei farblosem und rosenrothem Apo
von Andreasberg am Harz und bei weissem aus dem
thale in Tirol starke alkalische Reaction beobachtet w
war, prüfte ich den weissen undurchsichtigen Apo
welcher in Blasenräumen des Phonolith von Aussig in B
aufgewachsene Krystalle P . ∞P∞, zum Theil mit oP
welche Krystalle auf nadelförmigem Natrolith aufgew
und häufig von den farblosen, durchsichtigen Kry
∞P.P desselben durchwachsen sind. Der wenig glä
Apophyllit, welcher sichtlich stark durch Verwitter
gegriffen ist, während der begleitende und eingew
Natrolith frisch erscheint, zeigt nur deutliche basisch
tungsflächen. Das Pulver eines möglichst reinen Sp

ttelst der Lupe keinen Natrolith
in der bekannten Weise geprüft,
oder nur Spuren, wogegen nach
e Reaction eintrat, obgleich durch
s mit Salpetersäure die Anwesen-
durch sehr spärliche Blasenent-
ar.

erwähnte Natrolith von Aussig
n mit den früher geprüften Natro
in radial-nadelförmiges, weisses
ineral aus der Caldera von Parm
Glühen mehr oder weniger stark
m Aussehen nach für Natrolith z
n Herrn Dr. K. v. Fritsch von de
ergab nach Herrn Dr. V. Warth
i der qualitativen Prüfung auss
theilen des Natrolith nur wen
Vor dem Löthrohr schmilzt es ruhi

in Böhmen, farblose, halbdurch
eisse Pulver reagirt kräftig alk
ngsamer und schwächer. In Sal
Pulver löslich, gelatinöse Kies

chyt vom Hohberig bei Oberberg
au, von Herrn Prof. Dr. H. Fisch
en, mehr oder weniger hellgrau u
t deutlichen Spaltungsflächen, v
trübe werdend, mit schwachem A
se schmelzbar, reagirte als Pulv
d langsam alkalisch; geglüht wur
h und reagirte kräftig alkalisch, e
vorhanden ist, wie man mit Salpete
fbrausen sieht. Das Pulver ist a
scheidend.

Pfitschthale in Tyrol, krystallinisc
t von Margarit und Biotit. Der Marg
Löthrohr zu milchweissem glasig

klüfteten Krystalle sind parallel denselben mit weissen, weniger durchscheinenden Lamellen durchwachsen, welche ein etwas verwittertes Aussehen haben, doch vor dem Löthrohr sich gleich verhalten. Wegen quer durchgehender Sprünge lassen sich die Stengel leicht zerbröckeln. Vor dem Löthrohr erhitzt, gehen die Stückchen der Länge nach (längs der Hauptachse) auseinander, schwellen mit Aufschäumen zu voluminösen schlackigen Massen an, welche an der Oberfläche zu gelblichem Glase schmelzen. Das weisse Pulver reagirt vor und nach dem Glühen in gleicher Weise recht deutlich alkalisch. Bemerkenswerth erscheint mir, dass bei verticaler Streifung der Prismenflächen ∞P̄2, die in eine Art Abrundung überführt, mit der Streifung die Sprünge oder Absonderungsflächen parallel den Längsflächen einsetzen, was wenigstens auf homologe Verwachsung, wenn nicht auf Zwillingsbildung hinweist, da auch nach diesen Flächen die trüberen Lamellen interponirt sind, selbst grauer Quarz, in welchem die Zoisitkrystalle eingewachsen sind, lamellar interponirt ist die beiden Hälften auseinander haltend.

Zoisit aus Polk County in Tennessee (von F. A. Genth, Sill. Amer. Journ. **33**, 197 beschrieben) stenglige Krystalloide, nach einer Richtung längs der Hauptachse vollkommen spaltbar, von Chalkopyrit innig durchwachsen, gelblich- bis grünlichgrau, mehr oder weniger durchscheinend, perlmutterartig glänzend auf den Spaltungsflächen, sonst wachsartig bis schimmernd. Spaltungslamellen, vor dem Löthrohr erhitzt, dehnen sich der Länge nach unter Krümmen auf, beginnen mit Aufwallen zu schmelzen und bilden eine stark blasige, glasartige Schlacke. Das grünlichgraue Pulver reagirt langsam, aber deutlich alkalisch, geglüht blassgelb oder gelblichgrau geworden, zeigt es schwächere Reaction. *Zoisit* von Wunsiedel in Oberfranken, grau, in dünnen Spaltungslamellen fast durchsichtig, vor dem Löthrohr anschwellend zu blasiger, gelblichgrauer, schlackiger Masse, die bei stärkerer Flamme als der des Weingeistes (in der Gasflamme) zu einem grünlichen Glase zusammenschmilzt. Das weisse Pulver reagirt deutlich alkalisch, wird beim Glühen gelblichweiss und reagirt etwas schwächer. Das Pulver ist in Salpetersäure nicht oder nur

öslich. Die schlackige Schmelzmasse pulverisirt reagirt
lich wie die frische Probe, das Pulver ist in Salpeter-
slich, Kieselgallerte abscheidend.
ussurit vom Berge Jorat bei Lausanne im Canton Waadt
Schweiz, krystallinisch, sehr feinkörnig bis scheinbar
id doch nur mikrokrystallinisch, nicht dicht, trotz des
gen Bruches, blass bläulich- bis grünlichweiss, wenig
ernd, stark an den Kanten durchscheinend; Strich
H = 6,0—6,5. Vor dem Löthrohr etwas schwierig
bar mit schwachem Aufwallen zu grauem, durchschei-
, kleinblasigen Glase, als Pulver in Salzsäure wenig
bar, geglüht löslich, Kieselgallerte abscheidend. Das
Pulver reagirt recht deutlich alkalisch, nach dem
desselben ebenso. Dieser Saussurit bildet an dem
enden Handstücke eigentlich die scheinbare Grund-
eines porphyrartigen Gesteins, welches in der Saus-
sse grössere Krystalloide des sogenannten Smaragdit
hlossen enthält, sowie kleine derbe Partien eines fein-
gen Minerals, welche von einem schmalen Saume eines
, im Bruche splittrigen, fleischrothen, an den Kanten
heinenden, wenig glänzenden Minerals umgeben sind.
e grossen, *Smaragdit* genannten Individuen zeigen auf
ruchflächen des Gesteins unterbrochene Spaltungs-
welche weder auf Augit noch auf Amphibol zu bezie-
d und sind innig durchzogen von feinen Schüppchen
nend ähnlicher, nur etwas hellerer Färbung, wodurch
nz auf den Spaltungsflächen perlmutterartig wird. Sie
den Kanten durchscheinend, haben grünlichweissen
und geringe Härte, etwa = 3,0, in Folge der vielen
g eingelagerten Schüppchen; in der Achatschale leicht
nlichweissem Pulver zerreiblich, welches zwar deut-
ber nicht so stark wie der Saussurit alkalisch reagirt,
em Glühen graulichweiss ist und viel schwächer reagirt.
slichkeit in Salzsäure ist sehr gering. Vor dem Löth-
ird dieser sogenannte Smaragdit weiss und lässt rasch
rlmutterartig glänzenden Schüppchen viel deutlicher
reten und schmilzt zu graulichem Glase. Das *schuppige*
l ist fein und etwas seifenartig anzufühlen, sehr milde,

grünlichweiss, perlmutterartig glänzend, reagirt in der Achatschale möglichst fein zu schuppigem Pulver zerrieben, deutlich alkalisch. Vor dem Löthrohr blättert es sich ziemlich stark auf, schmilzt schwierig (leichter in der Gasflamme) zu gelblichem Glase, wird mit Kobaltlösung befeuchtet und geglüht blass rosenroth. Es enthält, wie Herr Dr. V. Wartha fand, wesentlich Kieselsäure, Magnesia und Wasser, wenig Natron und Eisenoxydul. Beim ersten Erhitzen wird es grau, dann weiss und phosphorescirt ziemlich stark. Die hell- bis dunkelfleischrothe, die Talkpartien (wenn man so das schuppige Mineral bezeichnen will) umsäumende Mineralsubstanz schmilzt vor dem Löthrohr ziemlich leicht zu schwarzem, glänzenden, magnetischen Glase und reagirt mit Phosphorsalz deutlich auf Eisen. Nach der Härte, etwa $\mp$ 7,0 und der alkalischen Reaction des Pulvers, sowie wegen des schwarzen, magnetischen Schmelzes kann man dieses Mineral für dichten Kalkeisengranat halten. Ausserdem bemerkt man in dem mikrokrystallinischen Saussurit eingewachsen auch kleinere, fast dichte Partien von etwas dunklerer grüner Färbung als die des Smaragdit, welche ziemlich scharf abgegrenzt sind und für nicht zur Krystallisation gelangte Smaragditsubstanz gehalten werden könnten. Das ganze Gestein ist bekanntlich als Gabbro bezeichnet worden.

Ein zweites Exemplar vom Allalin- (Allelin-)Gletscher, welcher zwischen dem Allalin- und Rympfischhorn in östlicher Richtung in das Saasthal in Ober-Wallis herabkommt, zeigt dieselben vier Minerale, nur die Grössenverhältnisse insofern anders, als die Smaragdit-Individuen kleine bis grobe Körner bilden und die Talkpartien entsprechend kleiner sind, umsäumt durch den Granat, wodurch das ganze Gestein grobkörnig erscheint, während das obige grosskörnig genannt werden konnte, Benennungen, die nur nach den Smaragdit-Individuen gegeben werden können, da der Saussurit in beiden mikrokrystallinisch körnig, der Talk feinschuppig ist. Die Reactionen sind bei beiden Exemplaren dieselben.

Ein drittes Exemplar vom Saas- oder Mischabelgrat, zwischen dem Saas- und Nikolaithal, jedenfalls auch durch den Allalingletscher herabgeführt, beim ersten Anblick als

zmasse pulverisirt reagirt
as Pulver ist in Salpeter-
lend.

ausanne im Canton Waadt
feinkörnig bis scheinbar
sch, nicht dicht, trotz des
bis grünlichweiss, wenig
durchscheinend; Strich
ithrohr etwas schwierig
n zu grauem, durchschei-
ulver in Salzsäure wenig
allerte abscheidend. Das
ch alkalisch, nach dem
Saussurit bildet an dem
die scheinbare Grund-
s, welches in der Saus-
s sogenannten Smaragdit
derbe Partien eines fein
em schmalen Saume eine
chrothen, an den Kante
n Minerals umgeben sin
ten Individuen zeigen a
unterbrochene Spaltung
ch auf Amphibol zu bez
en von feinen Schüppch
ellerer Färbung, wodur
perlmutterartig wird. S
d, haben grünlichweiss
=3,0, in Folge der viel
; in der Achatschale lei
lich, welches zwar de
Saussurit alkalisch reag
und viel schwächer reag
r gering. Vor dem L
gdit weiss und lässt ra
chüppchen viel deutlic
ichem Glase. Das *schupp*
tig anzufühlen, sehr mi

deutliche, im Saussurit vertheilte Krystalloide; ausserdem bemerkt man viele kleine, schwärzlichgrüne Einsprenglinge, die undeutlich krystallinisch an Chloritausscheidungen erinnern, wie sie in manchen Diabasen gesehen werden, doch auch nach Analogie der obigen Exemplare als dunkelgrüner Talk angesehen werden können, umsäumt von unrein rothem, feinkörnigen Granat. Selten bemerkt man noch feinkörnigen, braunen Rutil und krystallinisch-körnigen Pyrrhotin eingesprengt.

Kalkthongranat von Auerbach an der Bergstrasse, von Herrn Dr. K. v. Fritsch zur Untersuchung übergeben, bildet nach einem Handstücke und einer Anzahl loser Krystalle zu urtheilen, eingewachsene Krystalle, ∞O in graulichweissem, feinkörnigen Marmor, begleitet von mikrokrystallinischem, gestreckt lamellaren, weissen Wollastonit und feinkörnigem, grünlichen Granat, welcher im Gemenge mit Calcit und Wollastonit grünliche Partien im grauen Calcit bildet. Der krystallisirte Granat erscheint in Gestalt einzelner und unregelmässig mit einander verwachsener Krystalle mit rauher Oberfläche, welche fest eingewachsen sind, ist undeutlich spaltbar parallel ∞O, scheinbar auch nach anderen Richtungen, doch darf man die durch Zerschlagen sichtbar gewordenen, ziemlich ebenen Flächen nicht für Spaltungsflächen ansehen, zum Theil dickschalig abgesondert parallel ∞O. Die Bruchflächen sind etwas uneben bis splittrig. Der Granat ist nach aussen blass gelblichgrün bis gelblichweiss, nach innen blass braun, hat diamantartigen Wachsglanz auf den Bruch- und Spaltungsflächen, ist halb durchsichtig bis wenig durchscheinend. Die einzelnen Krystalle erreichen bis einen halben Zoll im Durchmesser. Vor dem Löthrohr ist er mit schwachem Aufwallen leicht schmelzbar zu grauem bis bouteillengrünem Glase. Das gelblichweisse Pulver reagirt stark alkalisch, geglüht ebenso; Kohlensäure wurde bei dem ungeglühten Pulver nicht wahrgenommen, da mehr innerliche Theile der Granatkrystalle geprüft wurden. Das geglühte Pulver und das durch Schmelzen erhaltene Glas ist in Salzsäure löslich, Kieselgallerte ausscheidend. Auf Kluftflächen des Gesteins sieht man die Einwirkung der Verwitterung,

niges, gemengtes massiges Geste
engtheilen, wovon einer gras- l
site pfirsichblüthfarben, zum Th
dritte grünlichgrau erscheint. I
tallinische Saussurit, vor dem Lö
chmelzbar zu gelblichweissem Gla
flamme, weit leichter in der G
l ist der Smaragdit mit mehrfac
die Lage der Spaltungsflächen
rsichblüthfarbene bis bläulichgr
trachtung ein mykrokristallinis
ächst durch viele kleine glänz
Aussehen erinnert. Unter der l
mikrokrystallinischen Partien d
verden und von blassrothem Gr
r beiden gemengten Minerale ist
pige Talk, das zweite bildet li
, stark glänzende, bläuliche
ig und in zwei oder drei Richtu
nnigen Gemenges mit Talk is
u zu bestimmen, doch ist diese
grauem oder blaulichgrauem, d
elzbar, wie man sieht, wenn ma
enges vor dem Löthrohr beha
ntstehenden Schmelz die aufgebl
noch ungeschmolzen aufsitzen.
se Pulver deutlich alkalisch, g
mit Kobaltsolution befeuchtet
te Pulver zeigt nur grauliche Fä
er durch dieses leicht schmelzba
beiden verschieden, abgesehen v
nden Ausbildung.
mplaren des Saussuritgabbro rei
grate an, welches entschieden d
tlichere Bildung zeigt. Der mik
mit splittrigem Bruche ist blass gr
aragdit entsprechende Gemengt
gefärbt und bildet einzelne grösse

röthliche Pulver des Granat reagirt nicht alkalisch, wird durch Glühen blassbraun, ohne zu reagiren, wie auch der früher untersuchte Granat aus dem Zillerthale diess ergab. Mit Phosphorsalz geschmolzen reagirt der Granat auf Eisen, mit Soda auf Platinblech auf Mangan, stark bei Zusatz von Salpeter.

Vesuvian von Zermatt, schon früher untersucht, wurde nochmals geprüft; diesesmal ein dunkelgelblichbrauner, durchsichtiger Krystall mit deutlicher prismatischer Spaltbarkeit, stark glasartig glänzend und vollkommen rein, wie die genaue Betrachtung der feinen Splitter zeigte. Er schmilzt vor dem Löthrohr ziemlich leicht zu braunem Glase, welches in einen Tropfen Salzsäure gelegt, bald steife Kieselgallerte erzeugt. Das gelblichgraue Pulver reagirt kräftig alkalisch, wird beim Glühen dunkler und zeigt dann die Reaction etwas schwächer und langsamer, was, wie bei anderen Mineralen von leichter oder nicht schwieriger Schmelzbarkeit, davon herzurühren scheint, dass durch das Glühen ein geringes Zusammensintern eintritt und dadurch die Löslichkeit etwas vermindert wird. Wird dagegen das geglühte Pulver nochmals in der Achatschale zerrieben, so wird die Reaction wieder stärker.

Anorthit vom Vesuv, eine andere Probe als die früher untersuchte, weisse durchscheinende Krystalle, vor dem Löthrohr zu weisslichem, etwas blasigen Glase schmelzbar, reagirt als Pulver kräftig alkalisch. Ebenso kräftig alkalisch reagirte das weisse Pulver farbloser, durchsichtiger Anorthitkrystalle von der Insel Santorin, welche Herr Dr. K. v. Fritsch daselbst gefunden hatte, drusig körnige Aggregate mit dunkelgrünem Augit und braunem Titanit bildend, welche Aggregate als Einschlüsse in einer schwarzen, obsidianartigen Lava vorkommen.

Leucit, fast farbloser, durchsichtiger vom Vesuv, wie die dünnen Splitter zeigen, ohne irgend welche Beimengung. Das schneeweisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, geglüht desgleichen, aber langsamer, um so langsamer, je intensiver er geglüht wird. Die früheren Proben ergaben dasselbe Resultat.

glühter Krystall wird etwas dunkler, dann wieder blass wie früher, wobei Glanz und Durchsichtigkeit unverändert bleiben. — Schwarze, stenglige, in weissem Quarz eingewachsene Krystalle aus Schweden, vor dem Löthrohr zu schwarzer Schlacke schmelzbar. Das grünlichgraue Pulver reagirt nicht alkalisch, desgleichen nicht nach dem Glühen, seine Farbe behaltend. — Schwarze, in dünnen Splittern braun durchscheinende, kurz prismatische Krystalle R∞ . ∞R (mit trigonaler Ausbildung). R . 2R′ | R . $^1/_2$R′, glasartig glänzend, mit Spuren anhängenden, weissen Quarzes von Haddam in Connecticut. Vor dem Löthrohr ziemlich leicht schmelzbar mit Blasenwerfen und Aufkochen zu bräunlichschwarzem, glänzenden Glase. Das dunkelbläulichgraue Pulver reagirt nicht oder kaum in Spuren alkalisch, geglüht auch nicht, grünlichgrau geworden.

Turmalin von Parkers Island im Kennebec-Flusse im Staate Maine in Nordamerika, schwarze, prismatische Krystalle, eingewachsen in einem unvollkommen schiefrigen Glimmerschiefer (bestehend aus graulichgrünem, schuppigen Magnesiaglimmer mit wenig weissem, kleinblättrigen Kaliglimmer), in feinen Splittern braun durchscheinend. Das Pulver ist mehr bräunlich- als grünlichgrau, reagirt kräftig alkalisch, geglüht unverändert, nur etwas langsamer reagirend. Diese Reaction scheint mir aber im Hinblick auf das sonstige Verhalten der untersuchten Turmaline nicht dem Turmalin eigenthümlich zu sein, sondern nur von eingeschlossenem Magnesiaglimmer herzurühren, ohne dass man denselben als Einschluss erkennen kann. Vor dem Löthrohr unter Aufwallen zu graulichgelbem, etwas grünlichen Glase schmelzbar.

Turmalin von St. Pietro auf Elba, von Herrn Friedrich Hessenberg zur Prüfung übergeben. Basisches Spaltungsstück eines blassrothen, durchsichtigen Krystalls mit unvollkommenen Spaltungsflächen. Vor dem Löthrohr weiss porcellanartig durchscheinend und rissig werdend, nicht schmelzbar. Das weisse Pulver reagirt weder vor noch nach dem Glühen alkalisch.

Beryll (Smaragd) aus Südamerika, blass smaragdgrün,

Nephelin vom Monte Somma am Vesuv, blassgelbliche halb durchsichtige Krystalle, $\infty P . \infty P_2 . oP$, deutlich basisch spaltbar und in dünnen Spaltungslamellen durchsichtig, vo dem Löthrohr trübe werdend und zu halbklarem, blasenfreie Glase schmelzbar. Das weisse Pulver reagirt kräftig alka lisch, desgleichen auch nach dem Glühen. In Salzsäure lö lich, Kieselgallerte abscheidend.

Orthoklas. Mehrfach angestellte Versuche mit farblose durchsichtigen, sogenannten Adular von der Fibia a St. Gotthard zeigten, dass die früher angegebene alkalisc Reaction um so stärker eintritt, je feiner das Pulver ist, w sich leicht erklären lässt, weil durch die grössere Feinh die Berührungspunkte vermehrt werden. Die Reaction in gleicher Stärke, wie bei dem *Albit* zu beobachten, welc letztere, trotzdem man die Härte etwas höher als die Orthoklas zu halten pflegt, sich viel leichter zu feinem Pul zerreiben lässt. Bei beiden ist die Reaction bei dem geglüh Pulver etwas schwächer.

Axinit von Allemont im Dauphiné, nelkenbraune, h durchsichtige Krystalle; das blass röthlichweisse Pulver girt kräftig alkalisch, wird geglüht vorübergehend schw erlangt wieder die frühere Farbe und reagirt ebenso, langsamer.

Turmalin. Von dieser Species hatte ich bereits Proben untersucht, weshalb ich noch mehrere Proben nahm, weil der Erfolg eigentlich ein negativer war. G prismatische Krystalle von Goshen in Massachusetts, der Basisfläche und sehr kleinen Rhomboëderflächen, au dunkel-, innen hellgrün, auch indigoblau gefleckt, e wachsen in Granit; vor dem Löthrohr zu blasigem, grün grauen Glase schmelzbar. Das weisse Pulver reagirt alkalisch, geglüht wird es graulichweiss und reagirt n Mit Phosphorsalz giebt es ein klares Glas, welches heis Eisen reagirt. — Blassgrüne, durchsichtige Krystalle Campolongo in Tessin; das blass grünlichweisse Pu reagirt schwach alkalisch, nach dem Glühen ein wenig ker. Vor dem Löthrohr schmilzt er mit einigem Aufw zu weissem, blasigen Glase. Ein ganzer, im Glaskolbe

Folge der rhomboëdrischen Spaltbarkeit; H = 3,0 — 4,0. Vor dem Löthrohr zu schwarzem, glänzenden Glase schmelzbar; das grünlichgraue Pulver reagirt stark alkalisch, wird durch Glühen graulichbraun und reagirt dann schwächer und langsamer.

Magnesiaglimmer aus dem Bedrettothale im Canton Tessin in der Schweiz; grosse, blättrige Spaltungsstücke, schwärzlichgrün, sehr dünne Lamellen bouteillengrün, perlmutterartig glänzend. Vor dem Löthrohr zu schwarzem, glänzenden Glase schmelzbar, in Salpetersäure löslich, Kieselgallerte ausscheidend. Das grünlichgraue Pulver reagirt stark alkalisch, wird geglüht graulichbraun, wobei die Reaction schwächer und langsamer eintritt. — Der mit dem Margarit von Pfitsch verwachsene Magnesiaglimmer, kleinblättrig, bouteillengrün, mit mehr glasartigem Permutterglanz im Gegensatz zum Margarit, halbdurchsichtig, vor dem Löthrohr zu perlgrauem Email schmelzbar, reagirt als Pulver intensiv alkalisch, wird geglüht blassgelb und reagirt fast ebenso stark. Nach diesen und den früheren Proben lässt sich also Magnesiaglimmer (Biotit oder Phlogopit) durch seine starke alkalische Reaction leicht vom Kaliglimmer unterscheiden, selbst wenn die Farbe nicht zur Erkennung dienen sollte.

Grammatit vom St. Gotthard. Krystallinische Aggregate von vorherrschend mehr oder weniger dunkelgrünem Grammatit (sogenanntem Strahlstein) mit grünlichschwarzem Magnesiaglimmer, worin die langgestreckten Grammatitkrystalle deutlich ∞P, zum Theil auch die Längsflächen ausgebildet zeigen und vollkommen prismatisch spaltbar sind. Die Grösse wechselt bedeutend, indem dünne, nadelförmige und bis $^1/_2$ Zoll lange und 2 Linien dicke Krystalle in dem Aggregate vorkommen, womit die Farbe und Durchsichtigkeit wechselt, der Glanz ist glasartig. Vor dem Löthrohr und selbst schon in der Spiritusflamme geglüht werden die Krystalle weiss und undurchsichtig, schmelzen vor dem Löthrohr zu gelblichem, glasigen Email. Das weisse Pulver reagirt kräftig alkalisch, wird geglüht ein wenig gelblich, reagirt langsamer, aber ebenso stark. Wegen des jedenfalls geringen Eisengehaltes kann man diesen Strahlstein zum Grammatit zählen

'eagirt nicht alkalisch, ge-
'on an und reagirt deutlich
ner geschliffener Smaragd
, blassgelb bis fast farblos
:ühlung die frühere Farbe

i Meilen von Philadelphia
lichgraue Spaltungsstücke,
; dünne Spaltungslamellen
'chsichtig. Vor dem Löth-
geworden schmilzt dieser
ilartigen Glase. Das weisse
wird durch Glühen gelb-
cher reagirend. Jedenfalls
'ie die früheren Versuche
hwache, verglichen mit der
mers.
hmen, gelblichgraue lamel-
Streifung; dünne Spaltungs-
oig und durchsichtig. Vo
en schmelzbar zu schwärz
n, schwefelsauren Kali ge
Schwierig zu schuppiger
sgelblich ist und schwach
reagirt; durch Glühen wi
rt ebenso schwach. In d
Lithionit mit dem Lepid
chiede, dass bei dem let
Glühen entschieden schw

von den Potomacfällen, fü
Delaware (nahe Washingt
ssen, ähnlich dem aus Tir
je nach der zunehmend
ttchen bouteillengrün durc
k glänzend mit glasartig
, nicht deutlich elastisch,
rbrechen, doch wohl meh

keit nach einer Richtung sehr vollkommen, nach einer zweiten darauf rechtwinkligen deutlich, nach einer dritten auf die vorhergenannten rechtwinkligen Richtung unvollkommen. Die dünnen, nahezu rectangulären Spaltungslamellen sind durchsichtig genug, um sie im polarisirten Lichte untersuchen zu können. Im Stauroskop stellt sich das Kreuz nach den Seiten des Rechteckes und wird bei 45° Drehung weiss- oder blassröthlich. Im Nörrenberg'schen Polarisationsmikroskop zeigen sich auf den Spaltungslamellen die beiden ovalen Ringsysteme optisch zweiaxiger Krystalle; die Ebene der optischen Axen rechtwinklig gegen die beiden deutlichen Blätterdurchgänge. Die Mittellinie positiv, wie Descloiseaux angegeben hat; schaltet man bei gekreuztem Spiegel und Nicol ein dünnes Blättchen zweiaxigen Glimmers so zwischen das Objectiv und die Spaltungslamelle, dass die Axenebene des Glimmer 45° gegen die Polarisationsebene des Spiegels gedreht ist, so stellen sich die Scheiteltangenten der auseinandergerückten dunklen Hyperbeln parallel der Axenebene des Glimmers.

Das Mineral besitzt — besonders auf den vollkommenen Spaltungsflächen — einen ziemlich lebhaften perlmutterähnlichen Glanz und auf frischem Bruche eine röthlichweisse bis fleischrothe Farbe, welche an verwitterten Stellen ins Braune übergeht. Die Härte wurde = 4,2, das spec. Gew. = 2,309 bis 2,310 (in Pulverform) bestimmt. Beim Erwärmen war Elektricität nicht zu bemerken.

Vor dem Löthrohr schmilzt es unter merklichem Aufblähen und Krümmen (letzteres besonders in dünnen Splittern) ziemlich leicht zu einem trüben, blasigen Glase. Das feine Pulver reagirt mit einem Tropfen Wasser auf Curcumapapier in kurzer Zeit deutlich alkalisch. Von Salzsäure wird es sehr schnell unter Bildung vollkommener Gallerte zersetzt.

Das Mineral findet sich in einem bräunlichgrauen etwas zersetzten Melaphyrmandelstein in Partien von Hühnereigrösse mit etwas Calcit.

Die Analyse ergab:

Kieselsäure	39,60 p.C.	mit 21,1 p.C.	Sauerstoff
Thonerde	31,55 „	„ 14,7 „	„
Kalkerde	11,98 „	„ 3,4 „	„
Natron	4,10 „	„ 1,2 „	„
Wasser	13,10 „	„ 11,6 „	„
	100,33		

Die ziemlich zahlreich vorhandenen Analysen dieses Minerals geben

36,8 — 41,0 Kieselsäure,
30,0 — 33,0 Thonerde,
10,7 — 15,4 Kalkerde,
0 — 6,5 Natron,
11,5 — 13,4 Wasser

und weichen damit soweit von einander ab, dass verschiedene chemische Formeln für die einzelnen Vorkommnisse anwendbar wären. Nichtsdestoweniger macht es die Uebereinstimmung der krystallographischen und optischen Eigenschaften der verschiedenen Varietäten rathsam, alle unter einer Species zu begreifen.

Die Abweichungen in den Bestandtheilen lassen sich sowohl aus ursprünglichen Verschiedenheiten der absetzenden Solutionen, als auch durch daraufgefolgte Auslaugungsprocesse erklären. Bei dem geringen Wiederstand, welchen das Mineral lösenden Agentien entgegensetzt, hat besonders der letztere Gedanke die meiste Wahrscheinlichkeit für sich.

Analogie und Experiment sprechen dafür, dass durch die Atmosphärilien Kieselsäure und Alkali extrahirt worden. Bei einer Vergleichung der Analysen*) sieht man fast durchgängig die Kieselsäure mit dem Natrongehalt abnehmen.

*) Rammelsberg, Handb. d. Mineralchemie, p. 791 (c.).

XXXIII.

Mittheilungen, chemischen und physikalischen Inhalts.

Von

Prof. Dr. Boettger.

(Aus. d. Jahresber. d. physikal. Vereins in Frankfurt a./M. von 1866—1867.)

1) Ueber ein sehr auffallendes Verhalten verschiedener Stoffe zu Schwefelwasserstoffgas.

Die Eigenschaft eines Gemisches von Thalliumtrioxyd und sogenanntem Goldschwefel (Antimonsupersulfid), sich bei einer verhältnissmässig ganz schwachen Friction ruhig zu entzünden, auf welche ich vor längerer Zeit aufmerksam gemacht*), so wie die von Dr. Carstanjen jüngst beobachtete Thatsache, dass Schwefelwasserstoffgas beim Aufströmen auf Thalliumtrioxyd sich entzünde, gab mir Veranlassung zur Anstellung einer grossen Reihe von Versuchen, um zu ermitteln, ob nicht vielleicht noch andere Stoffe ein ähnliches Verhalten zu Schwefelwasserstoffgas zu erkennen geben möchten. Es lag die Vermuthung nahe, dass besonders solche Körper diese Eigenschaft mit dem Thalliumtrioxyd gemein haben möchten, welche sich sowohl durch einen grossen Sauerstoffgehalt, wie dadurch auszeichnen, dass sie einen Theil ihres Sauerstoffs mit Leichtigkeit auf andere Körper übertragen. In der That fand ich im Verfolge meiner Versuche diese Vermuthung im Ganzen genommen, bestätigt, indess wurden dabei doch auch solche Stoffe von mir ermittelt, welche, völlig sauerstofffrei, dennoch ein ganz gleiches Verhalten zu genanntem Gase beurkundeten.

Mit Uebergehung einer grossen Anzahl von Stoffen, welche sich im Ganzen genommen völlig indifferent zu Schwefelwasserstoffgas verhielten, will ich hier nur derjenigen Erwähnung thun, welche sich durch ein besonders auffallendes Verhalten zu diesem Gase auszeichneten. Bei diesen meinen Versuchen wurde ein Gas in Anwendung gebracht, welches bei seinem Aufströmen auf die nachbenannten Stoffe zuvor

*) Man vergl. d. Jahresber. f. d. Rechnungsjahr 1865—1866, p. 56.



Haushofer: Ueber einen Thomsoni

Kieselsäure	39,60	p.C.	mit
Thonerde	31,55	"	"
Kalkerde	11,98	"	"
Natron	4,10	"	"
Wasser	13,10	"	"
	100,33	"	"

Die ziemlich zahlreich vorh
Minerale geben

36,8 — 41,0 Kies
30,0 — 33,0 Tho
10,7 — 15,4 Kalk
0 — 6,5 Natr
11,5 — 13,4 Was

damit soweit von eins
meln für die einzeln
nichtsdestoweniger m
krystallographischen ur
den Varietäten rathsa

ziehungen in den
ursprünglichen Verschi
als auch durch darau
n. Bei dem geringen
den Agentien entgeg
nke die meiste Wahr
und Experiment spr
en Kieselsäure und A
ichung der Analysen
Kieselsäure mit dem

*) Rammelsberg, Handb. d. M

Gas blitzschnell. *Jodsaures Bleioxyd* verhält sich indifferent. *Jodsaures Thalliumoxydul* entzündet das Gas schnell, unter Ausstossung eines starken, röthlich gefärbten Joddampfes. *Jodsaures Kupferoxyd* erhitzt sich stark, unter Ausstossung einer grossen Menge von Joddampf, ohne das Gas zu entzünden. *Jodsaures Chromoxyd* kommt zum schwachen Glühen, unter Ausstossung einer grossen Menge von Joddampf, ohne das Gas zu entzünden; ebenso verhält sich das *jodsaure Quecksilberoxydul*, das *jodsaure Uranoxyd*, das *jodsaure Wismuthoxyd* und das *jodsaure Eisenoxydul*. *Bernsteinsaures Silberoxyd* verwandelt sich, unter Ausstossung eines sehr starken weissen Dampfes in Schwefelsilber, ohne das Gas zu entzünden. *Oxalsaures Silberoxyd* wird unter schwach zischender Verpuffung zersetzt, ohne das Gas zu entzünden. *Weinsaures Silberoxyd* verwandelt sich augenblicklich in sehr poröses lockeres Schwefelsilber, ohne das Gas zu entzünden und ohne sich erheblich zu erhitzen; ebenso verhält sich das *äpfelsaure Silberoxyd*, mit dem Unterschiede, dass sich dasselbe etwas stärker erhitzt und eine grosse Menge eines weissen Dampfes ausstösst. *Oxalsaures Quecksilberoxyd* schwärzt sich, unter Verknistern und Ausstossung einer grossen Menge weisser Quecksilberdämpfe, entzündet aber das Gas nicht. *Oxalsaures Quecksilberoxydul* verhält sich ähnlich, ohne jedoch das Phänomen des Verknisterns zu zeigen. *Chromsaures Kupferoxyd*, erhalten durch gegenseitige Zerlegung von salpetersaurem Kupferoxyd und neutralem chromsauren Kali, wird augenblicklich glühend und entzündet das Gas. *Chromsaures* und *chlorsaures Thalliumoxydul* verhalten sich indifferent, desgleichen *neutrales chromsaures Bleioxyd*; dagegen entzündet das *chromsaure Wismuthoxyd* das Schwefelwasserstoffgas blitzschnell. *Jodstickstoff* explodirt beim Aufleiten des Gases momentan, ohne das Gas zu entzünden. *Mit Platinschwarz eingeriebene Schiesswolle* verpufft beim Daraufleiten des Gases augenblicklich. *Bromsaures Silberoxyd* entzündet das Gas blitzschnell. *Bromsaures Thalliumoxydul* verhält sich indifferent. *Bromsaures Quecksilberoxydul* entzündet das Gas augenblicklich, während das *bromsaure Quecksilberoxyd* sich völlig passiv verhält.

em Wege eignet, der man zugleich eine ganz beliebige
entration geben kann, um sie für längere Zeit benutzen
önnen, erhält man, meinen Beobachtungen zufolge, wenn
zu einer Auflösung von Platinchlorid so lange fein ge-
rtes kohlensaures Natron setzt, bis kein Aufbrausen
entweichender Kohlensäure herrührend) mehr wahrzu-
en ist, dann eine kleine Quantität Stärkezucker darin
st und schliesslich so viel Kochsalz hinzufügt, bis beim
latiniren das sich ausscheidende Metall nicht mehr
ärzlich erscheint, sondern eine rein weisse Platinfarbe
kennen giebt. — Handelt es sich darum, kleinere aus
ben genannten unedlen Metallen gefertigte Gegenstände
osser Anzahl auf einmal und zwar nur oberflächlich mit
ganz dünnen Schicht Platin zu bekleiden, z. B. kupferne
l, messingene Nadeln u. dergl., so lässt sich diess schon
eine einfache Contactwirkung zu Wege bringen. Es
gt nämlich dazu schon, dass man die zu verplatinirenden
en Gegenstände in ein *siebartig durchlöchertes Zinkgefäss*
und dieses in die bis auf circa 60° C. erwärmte Platin-
ion auf wenige Augenblicke eintaucht, die Gegenstände
n abwäscht und schliesslich in Sägespänen trocknet.

---

eber ein bewährtes Verfahren, Zinkbleche zur Annahme eines festhaftenden Oelfarbanstrichs vorzubereiten.

Es ist eine allseitig bekannte Erfahrung, dass Oelfarb-
iche auf Zink, welches namentlich den Witterungsein-
n ausgesetzt ist, nicht haften. Man hat zwar in neuerer
verschiedenartige Mittel in Vorschlag gebracht, diesem
lstande abzuhelfen, indess, meines Wissens, bis jetzt ohne
deren Erfolg. Bereitet man indess, meinen Erfahrungen
ge, eine Art Beize (mit welcher man das Zinkblech vor
m Anstrich mit Oelfarben gleichförmig überpinselt),
he die Eigenschaft hat bei ihrer Berührung mit metal-
em Zink, dessen Oberfläche in eine dünne Schicht von
chem Chlorzink und gleichzeitig in sogenanntes amorphes
ing zu verwandeln, so erreicht man seinen Zweck, ein
vorbereitetes Zinkblech mit einem dauerhaften Oelfarb-

anstrich zu versehen, auf das Vol
der folgenden Zusammensetzung
Zwecke vollkommen bewährt. M
1 Th. salpetersaures Kupferoxyd
Wasser, dem man noch 1 Th.
setzt, auf. Ein Zinkblech, welc
eines breiten Pinsels bestrichen w
erfolgtem Anstrich eine tief schw
dem Eintrocknen (d. h. nach Verl
in eine schmutzig dunkel weissg
delt, auf welcher nunmehr jede
Eine auf diese Weise behandelt
6 Fuss hohe, mit einem grünen
Zinkblechverkleidung hat sich i
Witterungseinflüssen des vorigen
Winters ausgesetzt, aufs Vollstän

---

5) Verwendung eines Decoctes
wurzelrinde) für phys

Mit einem *möglichst concent*
rinde lassen sich, meinen Beobac
lich grosse, lange andauernde, ni
dabei äusserst dünnwandige, d
gleichende Gestalten mit präch
zeugen. Zu dem Ende braucht
3 Zoll weiten Glastrichters mit
tchoucröhre zu verbinden, die wei
einige Zoll tief in das kalte Dec
hier in Rede stehenden Eigensc
weist) einzutauchen und dann
an den Seitenwänden des Tricht
sigkeit durch schwaches Einbl
grossen Blasen anschwellen zu
Trichter vorgerichtet, so lässt s
angefertigte Blase mittelst der
passenden Stative aufgehängt, mi
Blase jene kräftig anstossen, o

einen oder der anderen Blase zu befürchten steht, ja man kann, indem man die eine Blase mit der Caoutchoucröhre aufgehängt hat, den Glastrichter der anderen Blasvorrichtung hart an diese Blase ansetzen, ohne befürchten zu brauchen, dass die Blase platzt; es lässt sich sogar mit dem angesetzten Trichterrohre die Blase noch bedeutend erweitern und ist man überdiess auch im Stande, auf diese und ähnliche Weise die mannichfaltigsten Hohlgestalten zu Wege zu bringen, sobald man nur die Luft in der angenäherten Trichtervorrichtung recht behutsam und langsam comprimirt.

---

6) Ueber die Anfertigung eines ungemein lockeren reinen Chromoxyds.

Reibt man 1 Gewth. *Pikrinsäure* mit 2 Gewth. fein gepulvertem und vollkommen ausgetrockneten *doppelchromsauren Ammoniak* innig zusammen (wobei man weder eine Entzündung noch Explosion zu befürchten hat), so erhält man ein Gemisch, welches in einem flachen Porcellanschälchen mit einem glimmenden Holzspan berührt, unter lebhaftem Funkensprühen sich zersetzt und ein *ausgezeichnet schönes, überaus lockeres* Chromoxyd von hellgrüner Farbe hinterlässt. Bei Wiederholung dieses besonders zu einem Collegienversuch sich eignenden Verfahrens thut man gut, dem Porcellanschälchen einen grossen umfangreichen Bogen weissen Papiers zu unterbreiten.

---

7) Ueber den Einfluss, welchen gewisse Harze, wenn diese dem Rhodanquecksilber incorporirt werden, auf dessen Zersetzungsproduct ausüben.

Benetzt man oberflächlich ein circa 1 Zoll langes und 2 bis 3 Linien im Durchmesser haltendes (in Cylinderform gebrachtes) Stück Rhodanquecksilber (eine gewöhnliche sogenannte Pharaoschlange) mit einer *mässig* concentrirten alkoholischen Lösung von *Schellack*, so sieht man nach erfolgtem Austrocknen des kleinen Cylinders, bei seiner durch einen angenäherten brennenden Holzspahn erfolgenden Zersetzung, schlangenähnliche Gebilde von *gesprenkeltem* Ansehen ent-

strich zu versehen, auf das Vollständigste. Eine I
r folgenden Zusammensetzung hat sich zu dem g
vecke vollkommen bewährt. Man löst 1 Th. Kupf
Th. salpetersaures Kupferoxyd, 1 Th. Salmiak i
'asser, dem man noch 1 Th. rohe käufliche Salz
tzt, auf. Ein Zinkblech, welches mit dieser Beiz
nes breiten Pinsels bestrichen wird, nimmt unmittel
folgtem Anstrich eine tief schwarze Farbe an, die
em Eintrocknen (d. h. nach Verlauf von ca. 12—24
n eine schmutzig dunkel weissgraue Farbennüance
lt, auf welcher nunmehr jeder Oelfarbanstrich fe
Eine auf diese Weise behandelte, einige 20 Fuss l
6 Fuss hohe, mit einem grünen Oelfarbanstriche v
Zinkblechverkleidung hat sich im Freien, und zw
Witterungseinflüssen des vorigen Sommers und währe
Winters ausgesetzt, aufs Vollständigste bewährt.

---

5) Verwendung eines Decoctes der Guillayarinde (
wurzelrinde) für physikalische Zwecke.

Mit einem *möglichst concentrirten* Decoct der
rinde lassen sich, meinen Beobachtungen zufolge, u
lich grosse, lange andauernde, nicht leicht zerspring
dabei äusserst dünnwandige, den Seifenblasen vol
gleichende Gestalten mit prächtig schillernden F
zeugen. Zu dem Ende braucht man nur den Hals e
-Zoll weiten Glastrichters mit einer 2 Fuss lange
chouc röhre zu verbinden, die weite Trichteröffnung
einige Zoll tief in das kalte Decoct (das sich bezü
hier in Rede stehenden Eigenschaft *jahrelang* brau
weist) einzutauchen und dann langsam und vors
an den Seitenwänden des Trichters haftende schleim
sigkeit durch schwaches Einblasen von Luft zu
grossen Blasen anschwellen zu lassen. Hat man z
Trichter vorgerichtet, so lässt sich, indem man ei
angefertigte Blase mittelst der Caoutchoucröhre
passenden Stative aufgehängt, mit einer zweiten glei
Blase jene kräftig anstossen, ohne dass ein Zerpl

) Leichte Gewinnungsweise eines chemisch reinen Sauerstoffgases.

Eine sehr einfache Bereitungsweise von *chemisch reinem*, der Spuren von Chlor noch Ozon enthaltenden Sauerstoffe besteht darin, dass man trockenes, fein zerriebenes *übermangansaures Kali* in einer kleinen Glasretorte oder Kugelre schwach erhitzt. Man erhält dabei zwar nur ca. 10 p.C. in dem genannten Salze enthaltenen Sauerstoffs, indess st sich der nicht unbedeutende lockere und staubtrockene ckstand des zerlegten Salzes, welcher aus einem Gemisch mangansaurem Kali und Manganoxyd besteht, sehr leicht bekannte Weise wieder in übermangansaures Kali überren.

XXXIV.

Notizen.

Ueber die Zersetzung des Terpentinöls bei der Glühhitze.

Von

H. Hlasiwetz und F. Hinterberger.

Leitet man Terpentinöldampf durch eine rothglühende erne Röhre, welche mit Porcellanstücken angefüllt ist, so ält man als Zersetzungsproducte ein Gas, etwas Kohle und einer Condensationsvorrichtung eine dunkelbraune ölige issigkeit von benzolähnlichem Geruch, welche leichter als sser ist. Die Kohle legt sich als spiegelnder schwarzer berzug auf das Porcellan, das Gas brennt wie Leuchtgas.) C.C. Terpentinöl gaben im Durchschnitt 60 C.C. Flüssigt, etwa 16,800 C.C. Gas und 2 Grm. Kohle.

Destillirt man die braune Flüssigkeit mit Wasser, so ert man ein goldgelbes Rectificat und eine schwarze theerige Masse als Rückstand. 100 C.C. des braunen Rohprots gaben 81 C.C. gelbes Oel, dessen Geruch viel reiner l angenehmer war als früher. Das Rectificat der flüssigen rsetzungsproducte betrug mithin etwa die Hälfte des angendten Terpentinöls. Es wurde mit geschmolzenem Chlor-

der Zersetzung entwickelt sich eine Masse weisser Dämpfe, welche wie die des Aldehyds die Schleimhäute der Augen und des Kehlkopfes afficiren. Wäscht man die rothen Zersetzungsproducte mit Wasser, so nimmt dieses eine saure Reaction an und reducirt Silberlösung mit Leichtigkeit. Der in Wasser unlösliche Theil löst sich sehr leicht in Alkohol und färbt die Haut dauernd orangeroth.

Wie man sieht liefert also die Zersetzung des Terpentinöls in der Hitze eine ganze Reihe von Kohlenwasserstoffen, deren Trennung voraussichtlich schwierig und zeitraubend sein wird. Die Vff. geben daher vorläufig bloss diese Notiz, um anzuzeigen, dass sie mit einem genaueren Studium beschäftigt sind und behalten sich vor, das Resultat desselben später ausführlich mitzutheilen. Vorversuche haben bereits gezeigt, dass die meisten der Producte sich leicht nitriren und bromiren lassen. (Anz. d. Wien. Akad.)

---

2) Ueber das Einfachschwefelkobalt.

Von

Th. Hiortdahl.

(Compt. rend. t. 65, p. 75.)

Das wasserfreie Einfach-Schwefelkobalt ist noch nicht genau bekannt. Die Schwefelverbindung, welche man erhält, wenn man metallisches Kobalt mit Schwefel schmilzt, ist nach Proust von metallischem Glanze und grauer Farbe. Nach Berzelius ist es von graugelber Farbe und nach Berthier erhält man es beim Erhitzen von schwefelsaurem Salz mit Kohle als einen grauen magnetischen Körper.

Die Versuche, die ich angestellt habe, zeigen, dass es ausser dem Einfach-Schwefelkobalt noch eine zweite Verbindung von der Formel $Co_4S_3 = (Co_2S + 2CoS)$ giebt und wahrscheinlich gehören auch die eben genannten Schwefelungsstufen hierher.

Wenn man über rothglühendes schwarzes Kobaltoxyd (Oxyd des Handels) Schwefelwasserstoffgas leitet, so scheidet sich eine Schwefelverbindung in kleinen geschmolzenen messingfarbenen Kugeln ab, die vom Magnet stark angezogen werden. Die Analyse gab:

wirbellosen Thieren fand, besteht wirklich aus Glykogen, wie sich aus den Eigenschaften ergiebt. Wenn man es nach der Fällung durch Alkohol an freier Luft langsam trocknen lässt, damit nach dem Verdampfen des Alkohols es sich mit der Luftfeuchtigkeit sättige, so erhält man es immer als eine durchscheinende gummiartige Masse. In Pulverform scheidet es sich beim raschen Trocknen ab. In Berührung mit Caseïn und Albumin geht es nicht in Milchsäuregährung über; es zeigte erst nach mehreren Tagen eine sehr schwach saure Reaction. Dagegen erzeugt sich hierbei eine Substanz, welche weinsaures Kupferoxyd-Kali reducirt und welche durch Bierhefe in Gährung versetzt wird. Der Vf. analysirte das Glykogen in verschiedenen Stadien der Austrocknung und erhielt sowohl für das bei 100° getrocknete als auch für das bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknete die Formel $C_6H_{10}O_5$. Die über Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Substanz gab dagegen die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Es bleibt also in diesem Falle 1 Mol. Wasser bei der Gruppe $C_{12}H_{20}O_{10}$. Letztere Formel hält der Vf. für die richtige, da sie in vollständiger Uebereinstimmung mit den Untersuchungen des Dextrin von Musculus steht. Der Niederschlag, welchen Glykogen mit dreibasisch essigsaurem Bleioxyd giebt, besteht nach der Analyse des Vfs. aus $C_{12}H_{18}\overset{''}{Pb}O_{10}$.

---

4) Conservirung des Schwefelwasserstoffwassers.

Lepage (Journ. d. pharm. et de chim. Avril 1866) giebt an, dass das Glycerin dem Schwefelwasserstoffwasser eine gewisse Stabilität ertheilt. Er verdünnt reines Glycerin mit gleichviel Wasser und sättigt das Gemisch mit Schwefelwasserstoffgas. Das Gemisch löst weniger Gas auf als reines Wasser, nämlich nur 60 Th., wenn reines Wasser 100 aufnimmt, aber die Lösung, welche nach der Bereitung 60° des Sulfhydrometers zeigte, ist so beständig, dass sie in einer öfters geöffneten Flasche aufbewahrt nach 2 Monaten noch 55° zeigte.

üllter Flasche entbindet sich ziemlich viel Gas; ein anderer Geruch als der der Kohlensäure ist auch hierbei nicht wahrzunehmen.

Die Temperatur des Wassers ist stets höher als die mittlere Quellentemperatur, aber in verschiedenen Jahreszeiten nicht vollkommen constant.

Am 24. August 1863 betrug sie, bei 22° C. = 17,6° R. Luftwärme, oben im Schacht 15,8° C. = 12,64° R., am Ablauf 16° C. = 12,8° R. — die Temperatur des Wassers der Wasserleitung, welches zum Spülen der Krüge dient, war an diesem Tage 13,2° C. und die des Pumpbrunnens am südlichen Ende von Niederselters, gegenüber dem Gasthause des Herrn Caspari, 11,7° C.

Am 11. April 1859 hatte dagegen, bei 12,7° C. = 10,16° R. Luftwärme, das Wasser des Selterser Mineralbrunnens oben im Schachte 15,1° C. = 12,08° R., am Ablaufe 15° C. = 12° R. An diesem Tage zeigte das Wasser der Wasserleitung 9° C. und das des oben genannten Pumpbrunnens 9,6° C.

Die Wassermenge, welche die Selterser Mineralquelle liefert, ist sehr bedeutend, aber nicht immer ganz gleich.

Am obersten Ablauf flossen am 12. April 1859 in einer Minute

12 Liter,

am 24. August 1863 in einer Minute

12,5 Liter

ab.

Aus den Krahnen, also bei einem um 12,5 Zoll tieferen Wasserstande, flossen ohne Druck einer aufgestauten Wassersäule ab:

am 12. April 1859 in einer Minute

17,76 Liter,

am 24. August 1863 in einer Minute

19,40 Liter.

Jene Bestimmungen wurden ausgeführt, indem ich beobachtete, dass ein 8 Cölnische Maass = 11,5 Liter fassendes Gefäss sich im Mittel mehrerer Versuche in 57,5, beziehungsweise 55,0 Secunden füllte, — diese aber in der Art, dass ich alles an den 8 Krahnen, ohne Druck aufgestaueten Wassers,

Zeitschrift f. analyt. Chemie. Jahrg. I, p. 178), bei
stimmt, ergab sich gleich

1,00332.

B. Chemische Untersuchung.

n wichtigsten Reagentien verhält sich das der Quelle
ommene Wasser also:

riges Ammoniak erzeugt anfangs nur eine gerings
welche sich bald verstärkt.

ure veranlasst starke Kohlensäureentwickelung.

aryum zu dem mit Salzsäure angesäuerten Wasser
ranlasst anfangs keine Trübung, allmählich bildet
ringer Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

ersaures Silberoxyd erzeugt in dem mit Salpeter-
säuerten Wasser einen sehr starken käsigen Nie-

ures Ammon bewirkt starke Trübung, später ziem-
lichen Niederschlag.

cyankalium färbt das mit Salzsäure angesäuerte
fangs schwach, allmählich stärker blau.

ure veranlasst anfangs eine schwache, allmählich
re violettrothe Färbung.

säure färbt schwärzlich violett, anfangs schwach,
sehr deutlich.

dkalium, Stärkekleister und verdünnter Schwefel-
etzt, tritt keine Blaufärbung ein (Abwesenheit von
uren Salzen).

Kochen liefert das Wasser einen schwach gelblich
Niederschlag und nimmt stark alkalische Reaction an.

ualitative Analyse, nach der in meiner Anleitung
tiven Analyse angegebenen Methode ausgeführt,
de Bestandtheile des Wassers zu erkennen:

Natron	Strontian
Kali	Kalk
(Cäsion)	Magnesia
(Rubidion)	Thonerde
Lithion	Eisenoxydul
Ammon	Manganoxydul
Baryt	(Kobaltoxydul)

1) *Bestimmung des Chlor-, Brom- und Jodsilbers zusammen.*

a) 152,305 Wasser gaben 0,8770 Chlor-, Brom-, Jodsilber, entsprechend . . . . 5,75818 p. M.

b) 134,169 Wasser gaben 0,7740, entsprechend . . . . 5,76884 „

Mittel 5,76351 p. M.

2) *Bestimmung des Broms und Jods.*

a) 65296 Grm. Wasser wurden in einem eisernen Kessel zur Trockne gebracht, der Rückstand mit Weingeist von 96 p.C. erschöpft, das Filtrat unter Zusatz eines Tropfens Kalilauge zur Trockne gebracht, der Rückstand mit kochendem Weingeist von 96 p.C. erschöpft, das Filtrat wieder unter Zusatz eines Tropfens Kalilauge zur Trockne gebracht und der stark alkalische Rückstand mit grosser Vorsicht ganz gelinde geglüht. Man behandelte jetzt mit Wasser, engte das Filtrat ein, säuerte mit verdünnter Schwefelsäure an, fügte wenige Gramm Schwefelkohlenstoff und 2 Tropfen einer Lösung von Untersalpetersäure in concentrirter Schwefelsäure zu. Nach dem Schütteln erschien der Schwefelkohlenstoff schön violett gefärbt. Er wurde von der wässerigen (Bromalkalimetall enthaltenden) Flüssigkeit getrennt, ausgewaschen und dann so lange von einer verdünnten titrirten Lösung von unterschwefligsaurem Natron zugefügt, bis der Schwefelkohlenstoff entfärbt erschien. Verbraucht wurden 10,6 C.C. einer Lösung, von der 20,11 C.C. 0,0035 Grm. Jod entsprachen. In 65296 Grm. Selterser Wasser sind daher 0,001845 Grm. Jod, entsprechend . . . . 0,0000282 p. M.

b) Die von dem das Jod enthaltenden Schwefelkohlenstoff getrennte Flüssigkeit lieferte, mit salpetersaurem Silberoxyd gefällt, 2,0819 Grm. alles Brom und einen Antheil Chlor enthaltendes Chlor-Brom-Silber. 0,7043 Grm. desselben lieferten mit der grössten Vorsicht im Chlorstrom erhitzt 0,6956 Chlorsilber, die 2,0819 Grm. Chlor-Brom-Silber würden also, auf gleiche Art behandelt, geliefert haben 2,0562. Aus der Gewichtsabnahme = 0,0257 berechnet sich der Bromgehalt in 65296 Grm. Wasser zu 0,04616 Grm. Brom, entsprechend

0,000706 p. M.

Wasser aus der Tiefe des Schachtes.

c) 250,398 lieferten 0,8654, entsprechend	3,45609	„
d) 230,044 lieferten 0,7952, entsprechend	3,45673	„
Mittel	3,45604	p. M.

6) *Bestimmung der Kieselsäure.*

An der Quelle gefüllte, 7—8 Liter fassende, weisse Glasflaschen liess man verschlossen und gegen Licht geschützt 2 Stunden stehen, bis sich die im Wasser suspendirten Ockerflöckchen abgesetzt hatten, dann entleerte man das obere, von Flöckchen freie Wasser in Glasflaschen von 2—3 Liter Inhalt. Der gesammte Inhalt je einer solchen wurde zu den Bestimmungen 6—9 verwandt.

a) 2470,5 Wasser lieferten, nach dem Abdampfen unter Zusatz von Salzsäure, Austrocknen des Rückstandes und Behandeln desselben mit Salzsäure und Wasser, 0,0524 Kieselsäure, entsprechend . . . . 0,02121 p. C.

b) 2415,5 Wasser lieferten 0,0514 Kieselsäure, entsprechend . . . . 0,02128 „

Mittel 0,02125 p. C.

7) *Bestimmung des Eisenoxyduls und des suspendirten Eisenoxydhydrats.*

a) Das in 6, a erhaltene, von der Kieselsäure getrennte Filtrat wurde mit Ammon gefällt, der Ueberschuss des Ammons durch gelindes Sieden entfernt, der Niederschlag abfiltrirt, wieder in Salzsäure gelöst und auf gleiche Art nochmals gefällt. 2470,5 Wasser lieferten 0,0066 Niederschlag, entsprechend . . . . 0,002671 p. M.

b) Das in 6, b erhaltene Filtrat lieferte 0,0063 Niederschlag, entsprechend . . . . 0,002608 „

Mittel 0,002640 p. M.

Da dieser Niederschlag ausser Eisenoxyd auch die geringen Antheile Phosphorsäure und Thonerde enthielt, so sind deren Mengen von demselben abzuziehen. Dieselben betragen nach 12 zusammen . . . . , . . 0,000550 „

Rest: Eisenoxyd 0,002090 p. M.

entsprechend Eisenoxydul 0,001881 „

Hiervon geht ab die kleine Menge beigemengten kohlensauren Strontians, welche nach 12 beträgt	0,002180 p. M.
Der Rest ist der kohlensaure Kalk . .	0,308226 „
entsprechend Kalk	0,172606 „

9) *Bestimmung der Magnesia.*

Die in 8 erhaltenen Filtrate wurden zur Trockne verdampft, die Ammonsalze durch Glühen entfernt, die Rückstände mit Salzsäure und Wasser aufgenommen, die Magnesia als phosphorsaure Ammonmagnesia gefällt und diese in pyrophosphorsaure Magnesia übergeführt.

a) 2470,5 Wasser lieferten 0,6670 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend Magnesia	0,09729 p. M.
b) 2415,5 Wasser lieferten 0,6387 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend Magnesia .	0,09528 „
Mittel	0,09628 p. M.

10) *Bestimmung des Kalis, Natrons und Lithions zusammen.*

Eine abgewogene Menge Wasser wurde mit Salzsäure angesäuert, mit einer zur Fällung der Schwefelsäure eben genügenden Menge Chlorbaryum versetzt, durch Abdampfen concentrirt, mit reiner Kalkmilch bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und gekocht. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat mit Ammon und kohlensaurem Ammon gefällt, die von dem kohlensauren Kalke abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Nachdem derselbe in Wasser aufgenommen war, wurden die obigen Operationen zur Abscheidung der Magnesia und des Kalks unter Anwendung möglichst geringer Reagentienüberschüsse wiederholt und schliesslich die reinen Chloralkalimetalle gewogen.

1000,6 Wasser lieferten 3,371 Chloralkalimetalle, entsprechend	3,36897 p. M.
1086,0 Wasser lieferten 3,6485, entsprechend	3,35958 „
Mittel	3,36427 „

13) *Bestimmung de*

Die Summe der fixen Chloralk
trug nach (10) . . . .
Davon geht ab
s Chlorkalium (11) mit . . . .
s Chlorlithium (12) . . . . .

r Rest ist das Chlornatrium .
tsprechend Natron . . . . .

14) *Bestimmung de*

a) 3009,96 Wasser wurden nac
ure in einer Tubulatretorte stark
nd nach Zusatz von reiner Kalk
ure enthaltende Vorlage destillirt,
Ammoniumplatinchlorid abges
rch Glühen Platin dargestellt. E
echend Ammoniumoxyd . . .
b) 3009,96 Wasser lieferten fer
atin, entsprechend Ammoniumoxy

15) *Bestimmung der S*

3009,96 Wasser wurden in ei
gen Rest eingedampft, der Rü
ner concentrirter Kalilauge, von
senfeile erhitzt, das aus der Salpe
niak in einer etwas Salzsäure
fangen und als Ammoniumpla
rch Glühen desselben wurden erh
tsprechend Salpetersäure . . .

16) *Bestimmung der Gesammtmeng*

281,75 Grm. Wasser lieferten
m Wasserbade verdampft 1,0765
ckstand, entsprechend . . .

17) *Bestimmung des*

737 C.C. Wasser lieferten beim
s ausgetriebenen Gases über Kali

11) *Bestimmung des Kalis.*

s den in 10 erhaltenen Chloralkalimetallen wurde da *Kaliumplatinchlorid* abgeschieden.

),6 Wasser lieferten 0,1886 Kalium-rid, entsprechend Kali	0,03633 p. M
) Wasser lieferten 0,203 Kaliumpla-entsprechend Kali	0,03603 „
Mittel	0,03618 „
Chlorkalium	0,05727 „

g des Lithions, Strontians, Baryts, Mangans, de Thonerde und der Phosphorsäure.

mmung dieser in kleineren Mengen vorhandene hrte ich genau nach den Methoden aus, welch *n Auflage* meiner Anleitung zur quantitative 2—695 angegeben habe. Da sich dieselbe *Worten* angeben lassen, so verweise ich au 'erk.

r lieferten:

*wefel*sauren Baryt, entspre-	0,00013 p. M
*efel*sauren Strontian, ent-	0,00153 „
rfreies Mangansulfür, ent-*dul*	0,00032 „
orsaure Thonerde und iter vorhandenen Phos-de pyrophosphorsaure	
in Gehalt an Thonerde, ...	0,00018 „
alt an Phosphorsäure, ...	0,00037 „
isch phosphorsaures echend Lithion . .	0,00127 „
oder Chlorlithium	0,003598 „

i) *Kohlensaures Lithion.*

Lithion ist vorhanden (12)		0,00127 p.M.
bindend Kohlensäure		0,00186 „
zu einfach kohlensaurem Lithion		0,00313 „

k) *Kohlensaures Natron.*

Natron ist vorhanden (13)		1,751730 „
Davon ist abzuziehen:		
Das dem Chlornatrium entsprechende Natron	1,237990	
Das dem Bromnatrium entsprechende	0,000270	
Das dem Jodnatrium entsprechende	0,000007	
Das an Salpetersäure gebundene	0,002230	
Das an Phosphorsäure gebundene	0,000100	
	zusammen	1,240597 „
	der Rest	0,511133 „
bindet Kohlensäure		0,362740 „
zu einfach kohlensaurem Natron		0,873873 „

l) *Kohlensaures Ammon.*

Ammon ist vorhanden (14)		0,00254 „
bindend Kohlensäure		0,00215 „
zu einfach kohlensaurem Ammon		0,00469 „

m) *Kohlensaurer Baryt.*

Baryt ist vorhanden (12)		0,000130 „
bindend Kohlensäure		0,000037 „
zu einfach kohlensaurem Baryt		0,000167 „

n) *Kohlensaurer Strontian.*

Strontian ist vorhanden (12)		0,00153 „
bindend Kohlensäure		0,00065 „
zu einfach kohlensaurem Strontian		0,00218 „

o) *Kohlensaurer Kalk.*

Kalk ist vorhanden (8)		0,172606 „
bindend Kohlensäure		0,135620 „
zu einfach kohlensaurem Kalk		0,308226 „

p) *Kohlensaure Magnesia.*

Magnesia ist vorhanden (9)		0,09628 „
bindend Kohlensäure		0,10591 „
zu einfach kohlensaurer Magnesia		0,20219 „

q) *Kohlensaures Eisenoxydul.*

Eisenoxydul ist vorhanden (7)		0,001881 „
bindend Kohlensäure		0,001149 „
zu einfach kohlensaurem Eisenoxydul		0,003030 „

r) *Kohlensaures Manganoxydul.*

Manganoxydul ist vorhanden (12) . . . .
bindend Kohlensäure . . . .
zu einfach kohlensaurem Manganoxydul . . .

Uebertr

Salpetersaures Natron . . . . . .
Phosphorsaure Thonerde . . . .
Kieselsäure . . . .
Suspendirte Ockerflöckchen . . .
Summe der festen Bestandtheile . .
Kohlensäure, mit den Carbonaten
Bicarbonaten verbundene . . . .
Kohlensäure, völlig freie . . . .
Stickgas . . . .
Summe aller Bestandthei

β) In unwägbarer Menge vorha

Chlorcäsium, Chlorrubidium, Kohle saures Natron, Leichtes Kohlenwasserstoff

b) Die kohlensauren Salze als berechnet:

α) In wägbarer Menge vorhand

Doppelt kohlensaures Natron . . .
Doppelt kohlensaures Lithion . . .
Doppelt kohlensaures Ammon . .
Doppelt kohlensauren Baryt . . .
Doppelt kohlensauren Strontian . .
Doppelt kohlensauren Kalk . . .
Doppelt kohlensaure Magnesia . .
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul .
Doppelt kohlensaures Manganoxydul
Chlorkalium . . . .
Chlornatrium . . . .
Bromnatrium . . . .
Jodnatrium . . . .
Schwefelsaures Kali . . . . . .
Phosphorsaures Natron . . . . .
Salpetersaures Natron . . . . .
Phosphorsaure Thonerde . . . .
Kieselsäure . . . .
Suspendirte Ockerflöckchen . . .
Summ
Kohlensäure, völlig freie . . . .
Stickgas . . . .
Summe aller Bestandthei

) in unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:
che a.

f Volumina berechnet beträgt bei Quellentemperatur
und Normalbarometerstand:

ie völlig freie Kohlensäure:

C.C. Wasser 1294,26 C.C.
de = 32 Kubikzoll 35,54 Kubikzoll.

freie und halbgebundene Kohlensäure:

C. Wasser 1533,06 C.C.
= 32 Kubikzoll 49,05 Kubikzoll.

ung des aus dem Niederselterser Mineralbrunnen abgesetzten Ockers.

runnenschachte des Niederselterser Brunnens
r wurde bei der Reinigung des Schachtes mit
gesammelt und mir von Seiten des Brunnen-
ederselters überschickt. Nachdem der schön
offlüssige Ocker vollkommen ausgewaschen
ocknet war, enthielt er folgende Bestand-

yd	46,19 p.C.
yd	0,03 „ *)
. . . .	0,04 „ *)
ydul	Spur
dul	Spur
yd	Spur
. . . .	0,02 „
. . . .	0,07 „
. . . .	Spur
. . . .	0,86 „
. . . .	0,08 „
e	0,36 „
. . . .	1,22 „
. . . .	0,83 „
ch gebundenes . .	10,15 „
tanzen	geringe Mengen
Uebertrag	59,85 p.C.

Bestandtheile bleibt der Zweifel, ob sie
n oder etwa dem messingenen Ablauf-
en.

1000 Th. Wasser enthalten nach:

	Westrumb 1794	G. Bischof 1826	Struve	Kastner 1839	Fresenius 1863.
Kohlensaures Natron . .	0,8726	0,76244	0,80146	0	
Kohlensaures Lithion . .	—	—	Spur	0	
Kohlensaures Ammon . .	—	—	—		
Kohlensauren Baryt . .	—	—	0,00021		
Kohlensauren Strontian .	—	—	0,00250	0	
Kohlensauren Kalk . . .	0,3374	0,24313	0,26479	0	
Kohlensaure Magnesia . .	0,2071	0,20772	0,17943	0	
Kohlensaures Eisenoxydul	0,0178	0,02008	geringe	0	
" Manganoxydul	—		Mengen	0	
Chlorkalium	—	—	0,04662	0	
Chlornatrium	2,2226	2,12051	2,25160	2	
Bromnatrium	—	—	—	0	
Jodnatrium	—	—	—		
Schwefelsaures Kali . .	—	—	0,05173		
Schwefelsaures Natron .	0,0504	0,03239	—	0	
Phosphorsaures Natron .	—	0,03579	—	0	
Phosphorsaures Lithion .	—	—	—	0	
Salpetersaures Natron . .	—	—	—		
Phosphorsauren Kalk . .	—	—	0,00013	0	
Phosphorsaure Thonerde .	—	—	0,00036	0	
Kieselsäure	0,0296	0,03765	0,03937	0	
Fluorcalcium	—	—	0,00024	0	
Suspendirte Ockerflöckchen	—	—	—		
Summe	3,7374	3,45971	3,65844	3	
Freie und halbgebundene Kohlensäure	—	2,35772	—	2	
Stickgas	—	—	—	0	

Da in der gegebenen Uebersicht von den B[...]
theilen die Schwefelsäure in manchen Analyse[...]
andern an Natron gebunden ist, so vergleichen [...]
stehend im freien Zustand.

Es fand in 1000 Th. Wasser Schwefelsäure [...]

Westrumb 1794	0,028[...]
Bischof 1826	0,018[...]
Struve	0,023[...]
Kastner 1839	0,019[...]
Fresenius 1864	0,021[...]

Vergleichung der neuen Analyse des Niederselterser Mineralbrunnens mit früheren.

Die erste chemische Untersuchung des Selterser Minerals wurde 1770 von Torbern Bergmann vorgen. Die unvollkommenen Methoden, nach denen man r Zeit die einzelnen Bestandtheile zu trennen suchte, ine Vergleichung der damals ermittelten Zahlen mit t erhaltenen nicht als zulässig erscheinen. — Die erste nde und genauere Analyse wurde 1794 von Andreä wer und J. Fr. Westrumb, Apotheker und Berg- r in Hameln, vorgenommen. Letzterer veröffentlichte die Analyse enthaltendes Schriftchen *). 1826 f. Gust. Bischof**) und nachher T. A. A. Struve e des Selterser Wassers aus. Später wurde, wenn den weniger vollständigen Analysen von Döbe- l Caventou absieht, das Wasser 1838 von Prof. untersucht.

Art, nach welcher Säuren und Basen von den Chemikern zu Salzen verbunden aufgeführt sehr wesentlich von einander abweicht, so ht den verschiedenen Analytikern erhaltenen von Umrechnung in folgender Tabelle zusammen, , was zur Vergleichung noch weiter nöthig ist, bei. — Die Westrumb'schen Zahlen gebe ich Prof. G. Bischof vorgenommenen Umrechnung e Salze.

ung von Selters, dem Herrn Dr. Ferd. Wurzer zur t von Joh. Fr. Westrumb.

Chemische Untersuchung der Mineralwasser zu Geil- d Selters; Bonn 1826.

Bestandtheile nicht gross ist, annähernd die Menge des kohlensauren Kalks und der kohlensauren Magnesia aus.

Da sich der Gehalt des Wassers an diesen Bestandtheilen während des Aufbewahrens nicht verändern konnte, so liefert diese Tabelle eine ganz zuverlässige Uebersicht der betreffenden Gehaltsschwankungen.

Ich nehme, um eine möglichst vollständige Uebersicht zu gewähren, in die Tabelle auch die von den früheren Analytikern gefundenen Zahlen, sowie Bestimmungen aus den Jahren 1860 und 1861 und die der neuesten Analyse in gleicher Darstellungsweise mit auf. Die kleinen Zahlen, welche unter den grösseren stehen, sind die Verhältnisszahlen, bezogen auf Chlornatrium = 100.

Die zweite Tabelle belehrt über die in dem Wasser der aufbewahrten Krüge enthaltene Gesammtkohlensäure. Sie giebt zwar auch Aufschluss über die Gehaltsschwankungen an diesem wesentlichen Bestandtheile, aber nicht einen in gleichem Maasse sicheren, wie die erste Tabelle, weil der Gehalt des aufbewahrten Wassers an Kohlensäure nicht nur von dem ursprünglichen Gehalte des eingefüllten Wassers, sondern auch davon abhängig war, in welcher Art und bei welchem Barometerstand die Krüge gefüllt worden sind und wie vollständig die Stopfen geschlossen haben.

Gehalt des Niederselterser Mineralwassers an den wesentlichsten festen Bestandtheilen, bezogen auf 1000 *Gewth. Wasser, von* 1794—1864:

Analytiker	Jahr	Chlornatrium	Kohlensaures Natron	Kohlensaure alkalische Erden, Kieselsäure etc.	Fixer Rückstand im Ganzen
Westrumb	1794	2,2225 100	0,8726 39,26	0,6423 28,90	3,7374 168,16
G. Bischof	1826	2,1206 100	0,7624 35,95	0,5768 27,20	3,4597 163,15
Struve	?	2,2516 100	0,8015 35,59	0,6053 26,88	3,6564 162,49
Kastner	1838	2,2433 100	0,8018 35,74	0,6136 27,36	3,6589 163,11
Fresenius	1845	2,2060 100	0,8541 38,73	0,5972 27,08	3,6563 165,51

Will man
n einen Se
lichkeit ei
ntlich an di
seit langer
rauch ware
Natron, da
saure Mag
ler festen
samen Bl
eit:

lass sich
halte im K

ss es jed
eitigen Ve
gen unter

nauere 1

ring die
Gehalte
Bestandt
ausführ
re 184
e in Se
- authe
ben. D
er des
Inhalt
ebe d
Tabell
halte a

m, k

nz de
andes

schreiben, dass sich dem eigentlichen Mineralwasser mehr oder weniger fremdes Wasser zugesellt, eine Annahme, die auch in nicht wenigen Fällen richtig sein mag. Bei der Selterser Quelle trifft sie aber durchaus nicht zu. In der That, wäre sie bei dieser zutreffend, so müsste offenbar in nassen Jahren, in welchen die Quelle wasserreicher ist, der Gehalt an Salzen abnehmen, denn in solchen wäre ja doch ein Zutreten fremden Wassers am meisten zu erwarten, während in trockenen Jahren ein höherer Concentrationsgrad der Quelle zu erwarten stünde. Meine Beobachtungen beweisen aber gerade das Gegentheil. In Folge der heissen und trockenen Sommer 1857, 1858 und 1859 nahm der Wasserreichthum der Selterser Quelle merklich ab und gerade während dieser Periode sank auch, wie die Tabelle zeigt, der Gehalt an festen Bestandtheilen mehr und mehr, erreichte am Ende derselben sein Minimum und steigerte sich wieder in dem Maasse, als mit der Rückkehr der atmosphärischen Niederschläge zum Normalen der Wasserreichthum der Quelle wieder zunahm und seine frühere Höhe erreichte.

Es gilt also für die Selterser Quelle der Satz: *je mehr Wasser sie liefert, um so gehaltreicher ist dasselbe*, und die Gehaltsschwankungen sind nicht von dem Zutreten fremden Wassers, sondern davon abhängig, dass bei grösserem Wasserreichthum im Boden der Process der Gesteinsauslaugung, dem die Quelle ihre Mineralbestandtheile verdankt, gesteigert, bei geringerem Wasserreichthum dagegen weniger begünstigt wird.

E. Füllung des Selterser Wassers und Haltbarkeit desselben.

Da von keinem Mineralwasser der Welt so viele Krüge gefüllt und versandt werden, als von dem Selterser, so kommen bei diesem, bezüglich der Füllung, welche grossartig organisirt sein muss, ganz besondere Gesichtspunkte in Betracht.

Als ich 1845 den Selterser Brunnen zuerst besuchte, bestand die daselbst eingeführte Füllmethode darin, dass eine grosse Anzahl von Krügen in einem Eisenkorbe vermittelst eines Krahnens gleichzeitig in den Brunnenschacht gesenkt

des Schachtes. Es schied sich dah
sich an den Wänden des Schachte
wenn der Schacht häufig gereinig
eine unverhältnissmässige Trübu
genden Wassers durch Ockerflock
des Korbes das Wasser im gan
kam und der früher abgesetzte
suspendirt wurde.

In Folge meiner Vorstellunge
das Wasser im Schachte nach
Korbe factisch und ganz merklic
stellten Untersuchungen im Ve
ärmer an Kohlensäure sei als d
dem Füllen, wurde daher die alt
die jetzige eingeführt. Der Schac
ten Verschluss und einen seitlich
als dieser führt ein weites Rohr
einen Seite des Schachtes herlau
sich vier Paar Krahne befinden,
Arbeiter acht Krüge zu füllen im S
Gesagten aber ergiebt sich, dass
etwa 22,000 ganze Krüge gefüll
Jahr berechnet giebt diess etwa a

Durch die neu eingeführte
sämmtlichen unter a—d aufgefüh
Verfahrens sofort gänzlich beseit
ganz klar, die Ockerbildung im
sehr auffallend und die Klagen ü
Wasser hörten — wenigstens bez
versendeten Wassers – auf. — D
der neuen Methode gefüllten Kr
Kohlensäure weniger reiches Wa
Methode gefüllten, konnte ich n
dem Felde schlagen, dass ich bat,
Zahl nur mit Nummern versehe
Hälfte derselben möge nach der
die andere Hälfte nach der neu
gefüllt werden; ich wolle dann

rung kommt, welche — indem sie sicl
löst — Kohlensäure austreibt, —

c) dass Zeit vergeht, bis die Krüg
somit dem Wasser, welches jetzt nur n
lichen Atmosphärendrucke steht, Ver
keit gegeben ist, die unter höherem
Kohlensäure theilweise abzugeben.

Ein richtiges Urtheil über den
verlustes erhält man aber (da der
Quelle kein vollkommen constanter ist
— wie diess von mir oft geschehen —
des Wassers der Quelle bestimmt, zu
füllt und dann den Kohlensäuregehal
Wassers ebenfalls bestimmt. Auf die
schon 1846, dass, während das Wa
dem Füllen 3,2470 p. Mille Gesammtk
in den nach alter Art gefüllten Krügen
2,6211 zeigte. Der Verlust betrug so
sammtkohlensäure.

Am 13. April 1859 betrug der
gehalt des Wassers 3,12156 und der
nen nach neuer Methode bei ungesta
Wassers 2,84534. Blieben die Krahne
das Wasser 12,5 Zoll höher ablief,
Krahnen unter dem Druck einer 12,5
ausströmte, so betrug der Kohlensäure
alsdann an den Krahnen gefüllten K
normal gefüllten zeigten somit einen V
Gesammtkohlensäure, die bei gestaute
grösserter Geschwindigkeit des Einst
einen Verlust von 11,8 p.C.

Am 24. August 1863 enthielt das
es aus den Ablaufkrahnen strömte, 3,
säure, das in einem zu derselben Zeit
ohne Stauung des Wassers gefüllten
hatte hier ein Verlust von 9,2 p.C. d
stattgefunden. — Nun wissen wir a
theilten Analyse, dass zur Zeit des

Wassers gesagt habe, hat aber nur auf das in neuen Krügen zur Versendung kommende Geltung. In Betreff des in alten Krügen (welche von den Mineralwasserhandlungen der Umgegend eingeschickt und an der Quelle gefüllt werden) versandten kann in dieser Hinsicht eine Garantie nicht gegeben werden, denn nicht selten ist in solchen Krügen früher einmal Wein, Bier oder dergleichen gewesen, so dass auch nach dem Reinigen der Krüge das in dieselben eingefüllte Selterser Wasser zuweilen nicht seinen vollen Wohlgeschmack zeigt. — Da nun gerade in den der Quelle näher liegenden Städten vorzugsweise in alte Krüge gefülltes Wasser getrunken wird, so ergiebt sich, dass man an diesen Orten in Betreff guten Selterser Wassers meist weniger gut bedient ist, als an entfernteren, wo nur neue Krüge zum Verkaufe kommen, ein Umstand, der bei Beurtheilung der Güte des Selterser Wassers nicht ausser Acht gelassen werden darf.

F. Schlusswort.

In dem Maasse, in welchem sich der Luxus fast auf allen Theilen der Erde gesteigert hat, steigerte sich auch der Absatz des Selterser Wassers, ungeachtet des Umstandes, dass seit den letzten Decennien zahlreiche Mineralwasserfabriken künstliches Selterser Wasser in grossem Maasstabe darstellen und in den Handel bringen. Diese Fabrikate werden von Vielen dem ächten Selterser Wasser vorgezogen, offenbar desshalb, weil sie — ähnlich dem Champagner — eine bedeutende Menge eingepresster Kohlensäure enthalten und somit beim Oeffnen der Flasche und Ausgiessen stark moussiren. Die künstlichen Selterser Wasser sind von sehr ungleicher Güte, je nach der Sorgfalt, mit welcher das dazu verwandte Wasser gereinigt und von atmosphärischer Luft befreit wurde, je nach der Reinheit der bei seiner Darstellung verbrauchten Kohlensäure, den mehr oder minder richtigen Verhältnissen und dem Grad der Reinheit der zugesetzten Salze, wie endlich der Zweckmässigkeit der bei der Darstellung benutzten Apparate. Bei manchen Fabrikaten beobachtet man in Folge mangelhafter Einrichtungen einen metallischen Nachgeschmack, bei nicht wenigen — in Folge des Umstandes, dass die atmo-

normallösung von unterschwefligsaurem Natron gemessen, deren Menge zugleich das Maass für die Quantität der Chromsäure bildet.

Ich habe gefunden, dass die jedenfalls umständliche Chlordestillation vollkommen überflüssig ist, weil die Chromsäure in wässeriger Lösung durch Jodwasserstoff mit Leichtigkeit reducirt wird. Giebt man zu einer Lösung von Kaliumbichromat eine genügende Menge Jodkalium, so ist keine Reaction wahrzunehmen, fügt man jedoch Salzsäure tropfenweise zu, so entsteht sofort eine Ausscheidung von Jod, welches je nach der Quantität des Jodkaliums, gelöst bleibt oder auch in Pulverform abgeschieden wird.

Der chemische Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$6HJ + 2\Theta r\Theta_3 = \Theta r_2\Theta_3 + 3H_2\Theta + 6J.$$

Daraufhin lässt sich eine neue jodometrische Bestimmung der Chromsäure und ihrer Salze gründen, da die Menge des ausgeschiedenen Jods, beziehungsweise jene der Chromsäure mit Leichtigkeit mittelst unterschwefligsaurem Natron ermittelt werden kann.

Da nun 2 At. Chromsäure 6 At. Jod in Freiheit setzen, und andererseits 6 At. Jod 6 At. unterschweflige Säure zu Tetrathionsäure oxydiren, so sind $2\Theta r\Theta_3$ und $6S_2\Theta_2$ gleichwerthig. Die sogenannte Zehntelnormallösung von Kaliumbichromat, welche in einem Liter $^1/_{20}$ Θ disponibel hat und in dieser Concentration bei volumetrischen Analysen angewandt wird, enthält in 1000 C.C. $\frac{K_2\Theta r_2\Theta_7}{60} = \frac{295,18}{60} =$ 4,9196 Grm. dieses Salzes aufgelöst; die gleichwerthige Lösung des unterschwefligsauren Natrons muss somit in demselben Volumen $\frac{6Na_2S_2\Theta_3 + 5H_2\Theta}{60} = \frac{148,8}{60} = 24,8$ Grm. enthalten.

Wie man sieht ist die Concentration der letzteren dieselbe, wie solche als Gegenflüssigkeit zur Bestimmung des freien Jods erforderlich ist. Wenn man daher n C.C. Zehntelchromlösung mit Jodkalium und Salzsäure in genügender Menge versetzt und Stärkelösung hinzufügt, so müssen zur

vollständigen Entbläuung, falls die Zersetzung nach obiger Gleichung vor sich geht, genau n C.C. der Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron gebraucht werden.

Die Erscheinungen, welche das Ende der Reaction anzeigen, sind in diesem Falle nicht identisch mit jenen, wenn man reine Jodlösungen titrirt. Neben ausgeschiedenem Jod, gelöst in überschüssiger Jodwasserstoffsäure, enthält die Flüssigkeit Chromchlorid, welches derselben eine grüne Farbe ertheilt; es kann daher das Ende der Reaction selbstverständlich nicht durch vollständige Entfärbung, sondern nur durch vollständiges Verschwinden der blauen Jodstärke angezeigt werden.

Um die Brauchbarkeit dieser Methode zu ermitteln, musste vor Allem untersucht werden, ob für ein bestimmtes Volumen der Chromlösung genau immer dasselbe Volumen von Zehntelnormallösung des unterschwefligsauren Natrons verbraucht werde.

Es wurden zu diesem Zwecke eine in $^1/_{10}$ C.C. getheilte Bürette mit der Chromlösung, eine zweite mit der Lösung des unterschwefligsauren Natrons gefüllt, und 20 C.C. der ersteren zu jedem Versuche benützt. Diese Flüssigkeitsmenge wurde mit 100—200 C.C. Wasser verdünnt, Jodkalium und Salzsäure hinzugefügt, wodurch dieselbe sofort eine dunkelbraunrothe Farbe durch das freigewordene und in Lösung befindliche Jod erhielt. Als Indicator benützte ich eine klare Stärkelösung, durch welche eine Umwandlung der ursprünglichen Farbe in ein dunkles Olivenbraun erfolgte. Liess man nun die Zehntelnormallösung des unterschwefligsauren Natrons zufliessen, so ging in demselben Maasse als das Jod verschwand, die olivenbraune Farbe in die blaue der Jodstärke über. Durch weiteren Zusatz des unterschwefligsauren Natrons ward das Blau immer lichter, und endlich erreichte man jene Grenze, wo ein Tropfen genügte, um die blaue Farbe vollkommen verschwinden zu machen.

Seltsamerweise war die Farbe der Flüssigkeit bei den ersten Versuchen nicht grün, wie zu erwarten stand, sondern lichtgelb; ein Zeichen, dass die Jodwasserstoffsäure nicht alle Chromsäure reducirte, und diess wurde auch schon durch

das Volumen der verbrauchten Lösung von unterschwefligsaurem Natron angezeigt, denn dasselbe war beträchtlich geringer als jenes der angewandten Chromlösung. Wiederholte Versuche führten zu denselben Ergebnissen, und diess führte mich zuletzt zu der Ansicht, dass die Wechselwirkung zwischen Chromsäure und Jodwasserstoff von der Concentration abhängig sei und dass bei einer gewissen Verdünnung Chromsäure und Jodwasserstoff neben einander bestehen können. Schon wollte ich die letztgebrauchte Flüssigkeit beseitigen und keine weiteren Wiederholungen vornehmen, als sich mit einem Male ihre gelbe Farbe unter meinen Augen n Blau umwandelte. Diess hatte zur Folge, dass ich wieder etwas unterschwefligsaures Natron bis zum Verschwinden der blauen Farbe zusetzen musste und da zeigte die entbläute Flüssigkeit eine weit lichtere gelbe Farbe als vorher; ein Zeichen, dass ein weiterer Antheil der Chromsäure reducirt wurde. Binnen Kurzem trat zum zweiten Male Bläuung ein und es musste daher neuerdings etwas unterschwefligsaures Natron hinzugefügt werden. Diese Erscheinung wiederholte sich mehrere Male, bis endlich jener Gleichgewichtszustand eintrat, wo keine weitere Veränderung der Farbe bemerkbar ward und die Flüssigkeit eine lichte meergrüne Farbe zeigte. Das verbrauchte Volumen der Zehntelnormallösung von unterschwefligsaurem Natron stimmte mit jenem der angewandten Chromlösung nicht ganz, aber doch sehr nahe überein.

Aus diesen Thatsachen geht nun hervor, dass Chromsäure und Jodwasserstoff nur eine kurze Zeit neben einander bestehen können und dass die gegenseitige Zersetzung bis zu Ende, wenn auch allmählich verläuft.

Wie zu erwarten stand, haben weitere Versuche dargethan, dass die Chromsäurelösung in desto kürzerer Zeit reducirt wird, je concentrirter sie ist, so dass bei einer gewissen Concentration entweder gar keine oder nur eine unbedeutende Nachbläuung eintritt, unbedeutend desshalb, weil häufig ein Zusatz von nur 0,1 C.C. der Zehntellösung hinreichte um die blaue Farbe hinwegzunehmen. Ist die zu prüfende Chromlösung hingegen sehr verdünnt, so verläuft die Reaction zwi-

schen Chromsäure und Jodwasserstoff nicht so schnell und es tritt häufig eine Nachbläuung ein, deren Eintreten durch Umschwenken der Flüssigkeit beschleunigt werden kann. Auch ein ganz schwaches Erwärmen bis zur Bluttemperatur bewirkt denselben Effect, ist aber wegen der Flüchtigkeit des Jods nicht anzurathen.

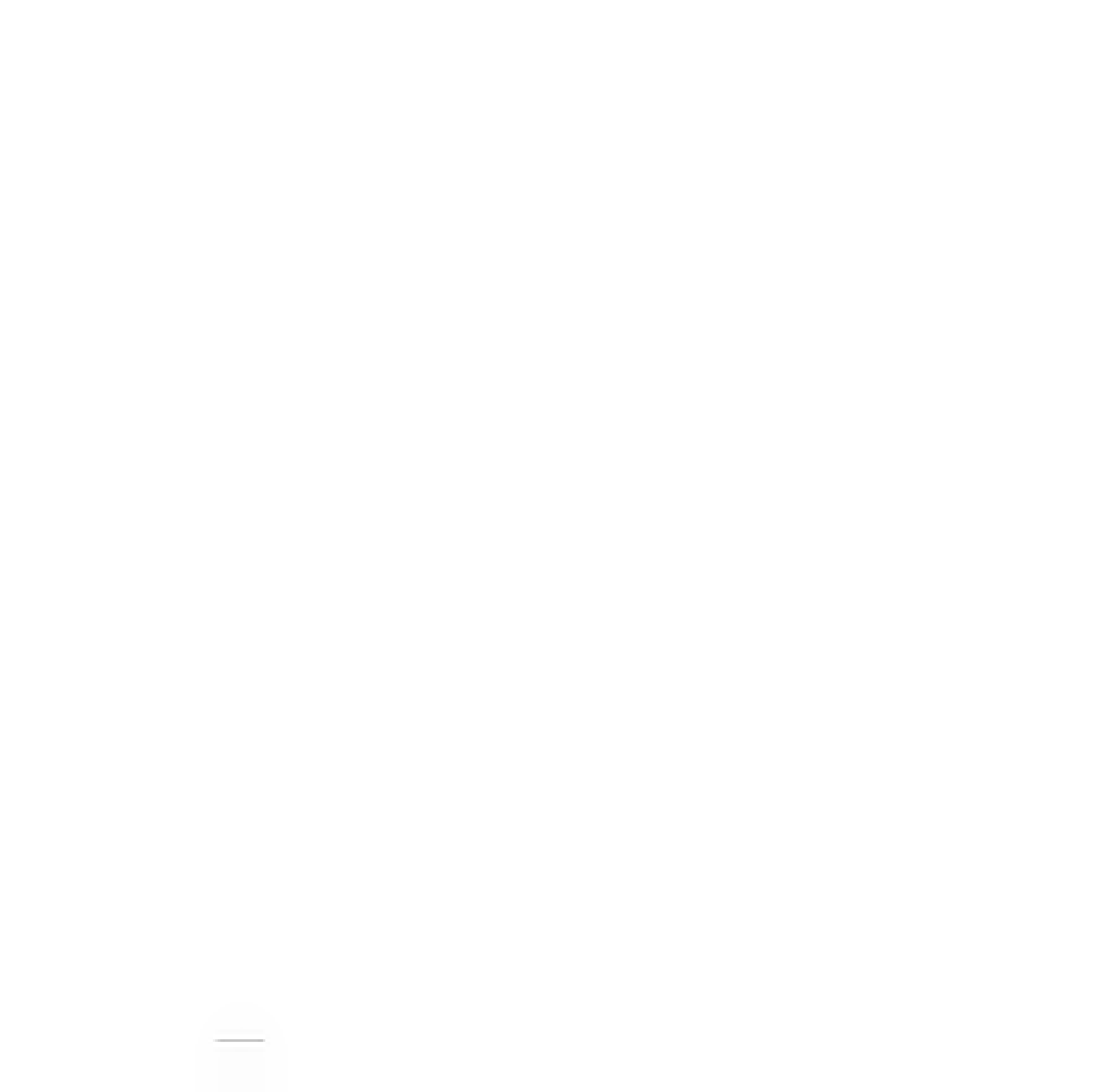
Lässt man die mit Jodkalium und Salzsäure versetzte Chromlösung längere Zeit ($^1/_4$—1 Stunde) stehen, wartet man also den Zeitpunkt ab, bis eine vollständige Reduction der Chromsäure erfolgt ist, so kann selbstverständlich keine Nachbläuung eintreten.

Es wurden vielfache Versuche vorgenommen um zu erfahren, ob und inwieweit die Richtigkeit des Resultates von dem Grade der Verdünnung und der Natur der Säure beeinflusst wird. Jene Versuche, deren Ergebnisse in der Tabelle Nr. 1 verzeichnet sind, wurden in der Weise ausgeführt, dass eine Mischung von 20 C.C. Zehntelchromlösung und 5 C.C. Jodkaliumlösung *) entweder *vor* oder erst *nach* dem Ansäuern mit Wasser verdünnt wurde.

Im letzteren Falle musste, der grösseren Concentration wegen, die Chromsäure sofort reducirt und die ihr entsprechende Jodmenge sogleich ausgeschieden werden. Im ersteren Falle trat die vollständige Ausscheidung des Jods nicht sogleich ein und es wurde mit der Titrirung eine zeitlang gewartet, wodurch selbstverständlich entweder gar keine oder nur eine unbedeutende Nachbläuung zum Vorschein kam. In manchen Fällen wurde absichtlich die vollständige Ausscheidung nicht abgewartet, sondern unverzüglich zur Titrirung geschritten. Unter solchen Verhältnissen traten die bekannten Erscheinungen öfter ein, bis endlich die ganze Menge der Chromsäure reducirt und kein weiterer Zusatz von unterschwefligsaurem Natron nothwendig erschien.

Ich habe mich zum Ansäuern der Flüssigkeit der Schwefelsäure bedient, wohl wissend, dass Jodwasserstoff die Schwefelsäure im concentrirten Zustande reducire; es schien

*) Die Concentration der Jodkaliumlösung war derart, dass 5 C.C. derselben für 20 C.C. Chromlösung gerade hinreichten.



ährend die in de
er verbrauchten
en Natrons von
ıen, findet ein
ng bei den in T
statt. Die Anw
ch bedingte Jo
angeführten Ve
C. betragen. De
zu suchen sein
, dass eine feh
ı ist, in denen
ogewartet wird,
Besonders auf
Nr. 7, Tab. I;
äuung volle 12,6
bedeutenden Ab
artet man die
ı und mit Jodw
b, giebt man di
titrirt mit unt
ıld zu dem Punk
ie Flüssigkeit
ıfliessenlassen d
sem Punkte steh
blau geworden
ein nennenswert
et sich die Sach
hwefligsaurem
Ienge ja ohnehin
diesem Falle
nicht allein aus
Jod durch den
s sogleich gebu
eaction zwischen
äure statt.
Würde die Chro
nionsäure oxydi

sem Processe eine eigenth
ıt, den disponiblen Sau
erschweflige Säure zu ü
omsäurelösung eine zur
nde Menge von Jodwass
e äquivalente Menge Chro
stoff zu Wasser unter glei
dirt wird. Fügt man dies
sprechende Quantität vo
zu, so wird die unterschw
dirt, das Jod aber in Fol
sserstoff umgewandelt.

Der regenerirte Jodwa
uivalente Menge Chromsäu
Jod abgeschieden wird;
hst geringe Menge von
nzufügen des unterschwe
nzte Menge von Chroms
ecke der Analyse jedoch
romsäure durch Zusatz g
iehungsweise Jodwasserst
n Falle bleibt das Jod nicl
langsam von statten. Ebe
ufig eintretende Nachbläu
wefligsaurem Natron zuge
ähnt, die Ursache fehlerh
zu berücksichtigen, dass ir
l noch ein Theil Chromsäu
Einwirkung des zufliess
as nicht allein auf das Jo
Chromsäure ausdehnen n

Auf Grund dieser Thatsa
stimmung der Chromsäure
t durchführen, wobei als c
der Titrirung nicht ehe
romsäure reducirt ist. Es
ad der Genauigkeit kenne
de zulässt; ich sah mich

Weil nun die Darstellun
nes trockenen Jods theils
glaube ich, könnte der
atrons, unbeschadet der G
t reinem Jodkalium und
sch reinem Kaliumbichroı

Wiegt man zur Titerb
chromat ab, so ist n : $\frac{B}{10}$
olum der Zehntellösung d
C.C., welches die durch
hiedene Jodmenge bindet.
sung in Wirklichkeit B
C.C. derselben

$\frac{A}{B}$ C.C. $^1/_{10}$ unterschw

$\frac{A}{B}$ 0,0049196 Grm. K

$\frac{A}{B}$ 0,003349 Grm. Ch

Wir besitzen für die
romsäure glücklicherwei
nz vorzüglicher Methoden;
stillation und Einleiten de
veite und dritte sind Resta
ng des Eisendoppelsalze
amäleons oder Kaliumb
senoxydulüberschusses, di
n Eigenschaft des gelben

Die im Vorhergehende
rgleich zu den älteren m
enden Chemiker wohl öft
lben zu bedienen. Es mu
e zu prüfende Chromsäure

---

*) „Ueber die Darstellung r
analyt. Chem., 6. Jahrg., p. 41

XX

Ueber einige

v

C. Le

Ueber die Darstellung der

Die Substituirung des W
wie bekannt, hauptsächlich
ständen statt:

1) Einwirkung von Chlo
bei zerstreutem Lichte auf da
dass bei Anwendung dieser
producte und zwar sofort der

2) Einwirkung des Chlo
Antimonchlorid etc.

Man erhält nach dieser
stitutionsproducte, welche s
bis zum Chlorkohlenstoff au
Methoden einer Revision unte
bei Anwendung von Jod stet
auch ein jodhaltiges Präparat
mit alkoholischer Kalilauge n
kali oder Kalk lässt sich das J
sich indessen allmählich dur
und färbt dabei die Chlorver
Destillation ist diess der Fall, a
mit den heissen Retortenwänd

Nach meinen Erfahrunge
zur Darstellung von sämmtlic
das wasserfreie dreifache Ch
an. Dasselbe löst sich mit
Benzol und lässt sich nachh
entfernen. Ich erhielt bei f
grosse Mengen von Chlorkoh
und Siedepunkte übereinstim
angegebenen.

Socoloff (Bullet. de l'acad. imp. 96, 465) erhielt eben-
dieses Oel aus dem Monochlorbenzol und hält dasselbe
in Gemisch von Nitrochlorbenzol mit unzersetztem Chlor-
ol. Bei der Darstellung der drei oben genannten Nitro-
ɔer erhielt ich namentlich beim Nitriren grösserer Por-
n Chlorbenzols diesen Körper, was mich veranlasste,
elben genauer zu untersuchen. Aus dem gewonnenen
ltat glaube ich annehmen zu dürfen, dass derselbe eine
ere flüssige Modification des Monochlornitrobenzols ist
besonders bei Anwendung von schwacher unzureichender
etersäure entsteht. Das gewonnene Oel wurde nach dem
ühlen durch Auspressen vom festen Product getrennt und
dem Trocknen über Chlorcalcium der Destillation unter-
'en. Das Thermometer stieg sofort über 200° und nach
gen Fractionen erhielt man ein Destillat, welches con-
t bei 240° ohne Zersetzung überging. Um Klarheit zu
ommen, ob noch unzersetztes Chlorbenzol darin enthalten
wurde folgendermassen verfahren:

1) Ein Theil wurde mit Alkohol, Salzsäure u
lelt; es löste sich bis auf den letzten Tropfe
lünnen mit Wasser erhielt man eine klare
ranilin. Chlorbenzol hätte selbstredend bei
lensein ungelöst zurückbleiben müssen. Das
le abgeschieden und dessen Eigenschaften
de die Behandlung mit Zinn und Alkohol i
e fortgesetzt, so erhielt man ein flüssiges Prod
ald am Geruch, der blauen Färbung mit cl
und Schwefelsäure, so wie der sofortigen Kr
Schwefelsäure, als Anilin erkannt wurde.
n geht also nicht allein in alkalischer Lösu
; von Natriumamalgam) sondern auch in sau
h Reduction in Anilin über.

2) Ein anderer Theil des Oels mit einem
erschusse von rauchender Salpetersäure ge
Verdünnen mit Wasser dasselbe Oel wied
jetzt noch keine Neigung zum Erstarren zeig

3) Um schliesslich die Zusammensetzung u

Nitrodichlorbenzol u

1) Nitrodichl

Dichlorbenzol wurde mit
von rauchender Salpetersäure i
bald das Dichlorbenzol ins Schn
wirkung statt, welche in wenig
wobei das Ganze eine klare Aufl
oder auf Zusatz von Wasser sche
ab; dieselbe wurde mit verdün
gewaschen, dann schliesslich a
und der Analyse unterworfen.

0,331 Grm. Substanz mit chr
tem Kupfer verbrannt ga
36,8 p.C. und 0,0595 HO =

0,346 Grm. Substanz mit Kal
gelöst und mit Silberlösun
silber = 0,1273 Chlor = 3

C_{12}	72
H_3	3
Cl_2	70,92
N	14
O_4	32
	191,92

Hieraus berechnet sich di
verläuft die Reaction nach der C

$$C_{12}H_4Cl_2 + NO_5HO = C_1$$

Auch hierbei tritt bisweil
welcher jedoch in einer zum n
Quantität erhalten wurde. Wal
stanz in derselben Beziehung zu
beschriebene Isomer des Chlorni

Das Dichlornitrobenzol kr
und Prismen von etwas gelblich
in Wasser, schwerlöslich in W
Benzol und heissem Weingeist.
zu einer gelblichen Flüssigkeit
destillirt bei starker Erhitzung
einen eigenthümlichen an Zimm

2) Dichloranilin.

Das Dichloranilin ist noch wenig bekannt. Hofman (Handwörterb. der reinen und angew. Chem., Suppl.-Bd. A— p. 249) erhielt dasselbe durch Erhitzen von Bichlorisatin m Kalihydrat, hat es aber wegen der Schwierigkeit, welche d Darstellung grösserer Quantitäten von reinem Bichlorisat darbietet, nicht näher untersucht.

Gries (Ann. d. Chem. u. Pharm. 121, 268) stellte da selbe ferner aus dem Dichloracetanilid dar, ebenfalls dur Destillation mit Kalihydrat.

Derselbe beschränkte aber seine Untersuchung nur a die Darstellung des Platindoppelsalzes.

Aus diesen Gründen glaubte ich die Kenntniss desselb noch vervollständigen zu müssen.

Das Dichloranilin wurde durch Reduction mit Zinn, Sal säure und Alkohol aus dem vorher beschriebenen Dichlo nitrobenzol dargestellt. Man verfährt dabei ganz in der Wei wie ich diess bei der Darstellung des Trichloranilin (An d. Chem. u. Pharm. 137, 125) beschrieben habe. Da man d chlorwasserstoffsaure Salz erhält, so muss selbstredend d Abscheidung der Base mit Alkali erfolgen. Dieselbe wur aus Alkohol umkrystallisirt und wie nachstehend analysi

0,575 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,92' CO_2 = 0,252 C = 44,3 p.C.

		Ber.	Gef.
C_{12}	72	44,46	44,3
H_5	5	3,08	— *)
Cl_2	70,92	43,08	—
N	14	9,26	—
	161,92	99,88	

Den Verlauf der Reaction verdeutlicht die Gleichung

$$C_{12}H_3Cl_2(NO_4) + 6H = C_{12}H_5Cl_2N + 4HO,$$

aus welchen beiden Daten sich die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3Cl_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$$

ergiebt.

Das Dichloranilin krystallisirt in kleinen prismatisch Nadeln. Es ist im Vergleiche zu Chlor- und Trichlorani

*) Wasserstoffbestimmung ging verloren.

ziemlich löslich in Wasse
angewendeten geistigen
bei 50° C. und destillirt b
Es besitzt einen eigenth
Trichloranilins, obgleich
anilin bildet mit den st
risirte und leicht krystall

Einige Krystalle de
petersäure übergossen, ne
auf Zusatz von Wasser in

Es mag hier noch an
Chloranilinen eine gewiss
der Siedepunkte stattfind

Nach meinen früher
punkte von Monochlor- u
und 270°, während Dichl
det oder:

$C_{12}H_4C$
H
$C_{12}H_3Cl$
H
$C_{12}H_2Cl$
H

Der Siedepunkt stei
je einem Aequivalent Chl

Ich gestatte mir noc
den Chlorbenzolen eine
40° C. statt findet, also f
anilinen.

Salze

Das chlorwasserstoff
Nadeln.

Das schwefelsaure
Dichloranilin in concentr
findet nur sehr langsam e
lisirt in Schuppen von sta

Das salpetersaure

0,6205 wasserfreie Substan
brannt gaben 0,114 HO =

C_{12}	72
H_4	4
Cl_2	70,92
S_2	32
O_6	48
	226,92

Der analysirten Substanz
$C_{12}H_2Cl_2(S_2O_4$
I

Die Sulfodichlorbenzolsäu
Lösung in farblosen rhombische
schmelzen und in Wasser leich
tein schwerer löslich sind.

Salze der Sulfodi

Dieselben zeichnen sich
tionsfähigkeit aus, sind durchg
in Wasser und ertragen hohe T
Zersetzung. Beim Glühen zers
schwefliger Säure und eigen
worüber ich noch später berich
unlöslich in Weingeist und Aet

Sulfodichlorbenzolsaures Kali

Das Salz wurde durch Neu
Säure mit kohlensaurem Kali e
in kleinen Säulchen und Tafeln
an der Luft sehr bald seinen
wieder auf. In Weingeist und

Die Zusammensetzung des
constatirt:

0,7535 Grm. Substanz auf
0,0465 Grm. HO = 6,1 p.
0,7005 wasserfreies Salz mit
befeuchtet und geglüht ga

Für obige Formel ergiebt sich:

	Ber.	Gef.
KO,SO_3 *)	31,9	31,4
HO	6,3	6,1

Sulfodichlorbenzolsaures Natron, $\left.\begin{matrix} C_{12}H_3Cl_2(S_2O_4) \\ Na \end{matrix}\right\} O_2 + 2HO.$

In analoger Weise wie das Kalisalz mit kohlensaurem Natron erhalten. Krystallisirt in gut ausgebildeten sechsseitigen Tafeln, welche einen besonders starken Glanz zeigen. Die Analyse ergab:

0,43 Substanz auf 130—140° erhitzt verloren 0,031 HO = 6,9 p.C.

0,4035 Grm. wasserfreies Salz wie oben geglüht hinterliessen 0,115 NaO,SO_3 = 28,5 p.C.

Die obige Formel verlangt:

	Ber.	Gef
NaO,SO_3	28,5	28,5
HO	6,7	6,9

Sulfodichlorbenzolsaures Ammoniak,

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3Cl_2(S_2O_4) \\ NH_4 \end{matrix}\right\} O_2 + 2HO.$$

Durch gegenseitige Neutralisirung von Ammoniak und sulfodichlorbenzolsäure dargestellt. Krystallisirt in Nadeln und ist ziemlich leicht löslich in Wasser, wodurch es sich besonders von dem monchlorbenzolschwefelsauren Ammoniak unterscheidet. Eine Krystallwasserbestimmung desselben ergab:

1,153 Grm. Substanz auf 140—150° erhitzt verloren 0,075 HO = 6,5 p.C.

	Ber. für obige Formel	Gef.
HO	6,8	6,5

Sulfodichlorbenzolsaure Baryterde,

$$\left.\begin{matrix} C_{12}H_3Cl_2(S_2O_4) \\ Ba \end{matrix}\right\} O_2.$$

Durch Sättigen von kohlensaurem Baryt mit der Säure erhalten. Krystallisirt in Blättchen wie die Formel zeigt ohne

*) Der Erleichterung halber ist bei Berechnung der Metalloxyde 1 Aeq. SO_3 der Formel mit einbegriffen.

Krystallwassergehalt. Auf 200
unter Zersetzung stark auf, in
ich grosses Volumen einnimmt

2,805 Grm. Substanz geg
39,21 p.C.

	Ber. für Form
BaO,SO_3	39,

Sulfodichlorbenz
$C_{12}H_3Cl_2(S_2O$
M

Kohlensaure Magnesia in
dampfen dieses Salz in verfilzt

Die Analyse ergab:

0,37 wasserfreies Salz gegl
Magnesia = 27,3 p.C.
0,460 auf 130° erhitzt verlo

Die obige Formel beansp

	Ber. für w freies S
MgO,SO_3	27,
HO	18,

Sulfodichlorbenz
$C_{12}H_3Cl_2(S_2O$
P

Darstellung wie oben be
schelförmig gruppirten Nadeln
en, welche an der Luft dur
mattes porcellanartiges Aussel

1,043 Grm. auf 180—200°
7,5 p.C.
0,964 wasserfreies Salz (m
PbO,SO_3 = 46,9 p.C.

Die obige Formel verlang

	B
PbO,SO_3	4
HO	

Sulfodichlorbenzolsaures Silberoxyd, $\left.\begin{matrix}C_{12}H_3Cl_2(S_2O_4)\\Ag\end{matrix}\right\}O_2$.

Durch Auflösen von Silberoxyd in der wässerigen Säure erhält man das Salz; krystallisirt in grauweissen spiessigen Nadeln von perlmutterähnlichem Glanze. Schmilzt beim Erhitzen und hinterlässt kohlehaltiges Silberpulver.

0,6275 Grm. Substanz mit HCl gefällt gaben 0,263 Grm. AgCl = 0,19796 Ag = 31,5 p.C.

Obige Formel verlangt:

	Ber	Gef.
Ag	32,3	31,5

Mononitrotetrachlorbenzol.

Das Tetrachlorbenzol lässt sich durch Kochen mit rauchender Salpetersäure nicht nitriren, indem die Einwirkung derselben äusserst langsam von statten geht. Eine Mischung von Nordhäuser Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wirkt indessen schneller darauf ein. Trotzdem habe ich zur vollständigen Ersetzung eines H-Atoms durch NO_4 die Behandlung mit diesem Säuregemisch mehreremale wiederholen müssen. Es geschieht diess am besten in einer Retorte mit Vorlage, um Verlust zu vermeiden. Die erhaltenen Krystalle wurden mit etwas verdünnter Kalilauge und schliesslich mit Wasser gewaschen. (Dabei bemerkt man eine intensiv violette Färbung, wahrscheinlich von etwas gebildetem Chloranil herrührend, welches mit der Kalilauge bekanntlich violettes dichloranilsaures Kali bildete.) Aus heissem Alkohol mehreremale umkrystallisirt erhält man dasselbe in einem zur Analyse geeigneten reinen Zustande.

I. 0,336 Grm. Substanz mit chromsaurem Blei und vorgelegtem Kupfer verbrannt hinterliessen 0,344 CO_2 = 0,09381 C = 27,9 p.C. und 0,0325 Grm. HO = 0,003611 H = 1,07 p.C.

II. 0,46 Grm. Substanz dessgl. gaben 0,468 CO_2 = 0,127 C = 27,1 p.C. und 0,047 HO = 0,0052 H = 1,1 p.C.

0,590 Grm. Substanz nach der Dumas'schen Stickstoffbestimmung analysirt gaben 27 C.C. bei 16° C. und 758 Mm. Barometerstand.

II. 0,2515 Grm. Substanz gaben 0,285 CO_2 = 0,07772 C = 30,9 p.C. und 0,035 HO = 0,005 H = 1,9 p.C.

		Ber.	Versuch I.	Versuch II.
C_{12}	72	31,14	30,7	30,9
H_3	3	1,299	2,0	1,9
Cl_4	141,84	61,44	—	—
N	14	6,064	—	—
	230,84	99,943		

Dem Tetrachloranilin entspricht die Formel $\left.\begin{matrix}C_{12}HCl_4\\H_2\end{matrix}\right\}N.$

Diese Substanz krystallisirt in einem Gewebe von äusserst zarten farblosen Nadeln, welche nach dem Trocknen ein aussergewöhnliches grosses Volumen einnehmen. An dem Lichte röthen sich dieselben nach und nach. Das Tetrachloranilin schmilzt bei 90° C. Dasselbe ist unlöslich in Wasser, dagegen ziemlich löslich in heissem Weingeist, Aether und Benzol. Starke Mineralsäuren lösen es beim Erwärmen. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich dasselbe wieder aus. Aetzende Kali- und Natronlauge dagegen wirken nicht merklich lösend darauf ein. Das Tetrachloranilin besitzt keinen bemerkenswerthen Geruch, wodurch es sich von dem Trichloranilin besonders unterscheidet, welches letztere, wie früher angeführt, höchst widerlich riecht. Wird dasselbe mit einigen C.C. Schwefelsäure übergossen und ein Tropfen Salpetersäure hinzugefügt, so nehmen die Krystalle und Flüssigkeit eine grasgrüne Färbung an, welche nach Zusatz von Wasser in Gelb übergeht. (Siehe Di- und Trichloranilin.)

XXXVIII.

Versuche mit Itacolumit (Articulit).

Dieses vom Itacolumigebirge Brasiliens seinen Namen führende Gestein, in welchem zuerst Diamanten anstehend gefunden worden, hat aus diesem Grunde und wegen seiner eigenthümlichen Structur besonderes Interesse. Desshalb hat Ch. Wetherill einige Versuche damit angestellt, die zur Er-

, Reste davon auch nicht mehr

jener Sand bei seiner Bildung zu
eit suspendirt war, welche durch
Substanz die gleichmässige Be-
ter einander verhinderte, veran-
Versuchen. Es wurde trockener
nd hierauf mit Petroleum, wobei
n bildeten als mit Wasser allein.
deren Kieselpartikeln Wasser
nd von benachbarten Klümpchen
schicht ausser wässeriger Berüh-
körnern konnte also, wenn ein
genommen wird, Verkittung ein-
chen aber nicht. So behandelter
kop täuschende Aehnlichkeit mit

XXIX.

otizen.

oderivate der Benzyläther

lt (Compt. rend. t. 65, 211). Den
der Verf. auf analoge Weise wie
ohol aus dem Benzoylhydrür. Ni-
alkoholische Kalilösung einge-
gen Augenblicken eine bald kör-
asse von nitrobenzoësaurem Kali
rch Wasser gelöst und es schied
als dickes zähes Oel ab.

$C_7H_4(NO_2)O_2K + C_7H_7(NO_2)O.$

gem Stehen im luftleeren Raume
ation und kann bei gewöhnlichem
ng destillirt werden.

$_7Cl = C_6H_5, CH_2Cl$ mit rauchender
erhält man nach Beilstein ein
Oxydation Nitrodracylsäure giebt.

ases von beigemengtem Ammoni
ersuchen waren die Flammen le
Gas vollständig mittelst eines B
rhält man keine Cyanverbindung
ıtgas verhalten sich unter denselb
l und andere Kohlenwasserstoffe.
enden Versuchen folgt also, dass i
niakgas mit Leuchtgas beim unv
eh der Kohlenstoff mit dem Stick
et, und dass beim Zusammentre
Natron oder Kalk die Cyanverbin
oder Calcium entstehen.

;ansuperoxyd und Harnsäure.

lb. Wheeler (Sill. Amer. Journ
leiche Mengen Wasser, Harnsä
rhitzt werden, unter zeitweiligem
Schwefelsäure, bis keine Einv
o enthält das von der schwarzen
äure, die nach dem Verdampfen in
llen anschiesst.

rnsäure mit viel Wasser zum Koc
peroxyd zu, so lange noch Kohl
t der unlösliche Rückstand neben
nganoxydul und das Filtrat gie
n, dann Harnstoff und schliessli

ber Harnsäure mit wenig Was
t man Kohlensäure, Oxalsäure un
wenig Allantoin.

eroxyd verhält sich demnach ge
Bleisuperoxyd.

---

atürlichen Eisenoxydhydrate.

thaupt, Bergemann und He
dhydrat von der Formel $\ddot{F}e_2\dot{H}$,
rgit belegt wurde, ist jetzt auch

XL.

Zusammenhang zwischen Krystallform und chemischer Constitution.

(Im Auszug.)

Hierüber macht Dana (Sillim. Amer. Journ. [2] **44**, No. 130, p. 89; No. 131, p. 252) folgende Betrachtungen:

Unter den Oxyden sind die Protoxyde, wie die Metalle, dadurch charakterisirt, dass sie isometrisch (regulär) krystallisiren, die Sesquioxyde dagegen hexagonal. Die Bioxyde sind typisch tetragonal (quadratisch, 2 + 1axig), z. B. Zinnstein, Rutil und Anatas. Unter allen dreien giebt es jedoch auch andere Formen, so z. B. ist $\dot{Z}n$ hexagonal, $\ddot{T}i$ als Brookit und $\ddot{M}n$ als Pyrolusit orthorhombisch (1 + 1axig); aber diese Fälle kann man als Folgerungen des Polymerismus ansehen — oder wie andere es betrachten — des Dimorphismus.

Nimmt man das Sauerstoffatom in seiner fundamentalen Natur als doppelt, so ist die Zahl der Sauerstoffatome (oder des negativen Elements überhaupt) in den Protoxyden = 2, in den Sesquioxyden = 6 oder ein Multiplum von 3, in den Bioxyden = 4.

Da in allen hexagonalen Verbindungen die Atomzahl des negativen Elements 3 oder ein Multipel davon und in den tetragonalen 2, 4 oder ein Multipel davon ist, so scheinen die hexagonalen und tetragonalen Systeme auf diesen Zahlen zu beruhen und ihre Symmetrie eine Folgerung davon zu sein.

1) Tetragonale Species. Unter den Unisilicaten — d. h. denjenigen Silicaten, in denen das Sauerstoffverhältniss der Base zu dem der Säure ($\dddot{Si}$) = 1 : 1, also die Zahl der Sauerstoffatome = 4 oder ein Multiplum davon ist — sind tetragonale Beispiele häufig, während sie unter den Bisilicaten (Sauerstoffverhältniss von $\dot{R}:\dddot{Si}$ = 1 : 2, also Atomzahl des Sauerstoffs = 3 oder ein Multiplum) ganz fehlen. Das letztere gilt auch für die wasserfreien Carbonate $\dot{R}\ddot{C}$. Aber unter diesen Bisilicaten und Carbonaten giebt es viele hexagonale Beispiele. Der Scheelit ($\dot{Ca}\dddot{W}$), Scheeletin ($\dot{Pb}\dddot{W}$), Wulfenit

niaksalzen, und lässt sich wege
tur leicht auswaschen und ist
jedoch von diesen vortheilhaf
ist das Innehalten eines besti
Man versetzt nämlich die zu
mit einem reichlichen Uebers
phorsauren Natrons, wodurch
weisser gallertartiger Niedersc
man wieder in kochender Sal
von Ammoniak zu. Der nun
bis 15 Minuten gekocht, wob
1 Stunde lang nahe dem Siede
die perlglänzenden talkähnlic
bracht werden. Sie bleiben
weiss, höchstens erscheinen si
aber dunkler roth werden, s
Ammoniakdoppelsalz verwand
neuem in Salzsäure auflösen, n
hinzufügen und mit Ammonia

Nach vollendetem Auswa
den Niederschlag und berechn
den Mangangehalt.

Ganz analoge Niederschl
Zinks, Nickels, Kobalts und E
weniger in Ammoniak und
darum für analytische Bestimm

XI

Studien über das

P. S

Das Kieselfluorkalium ist
und chemischen Verhältnissen
ich lasse hier meinen früheren
90 u. ff.) einige weitere folgen

I. Ueber das frischgefällte (gelatinöse) Kieselfluorkalium.

Wassergehalt der Kieselfluorkalium-Gelatine. Das frischgefällte Kieselfluorkalium hält, mag die Fällung in der Kälte oder bei Siedhitze vorgenommen worden sein, auch nach dem vollständigen Abtropfen viel Flüssigkeit zurück. Um die Menge des von dieser gelatinösen Masse zurückgehaltenen Wassers bestimmen zu können, fällte ich grössere Quantitäten Salpeterlösung mit der entsprechenden Menge reiner Kieselfluss-Säure von gleicher Temperatur und wusch den entstandenen Niederschlag in hohen Cylindergläsern durch Decantation mittelst kalten Wassers vollständig aus. Derselbe wurde schliesslich auf in Glastrichtern eingesetzten Filtern gesammelt und hier 24 Stunden sich selbst überlassen, wobei der Trichter mit einem feucht erhaltenen Papiere bedeckt blieb. Alsdann wurden dem Trichterinhalte Proben theils von oben theils vom Boden zur Analyse entnommen. Zum Behufe der Wasserbestimmung wurden gewogene Mengen bei 100° C. bis zum constanten Gewicht getrocknet, wobei sich das Wasser als Gewichtsverlust ergiebt; oder was viel rascher ausführbar ist, es wurde darin das trockene Kieselfluorkalium acidimetrisch durch Titriren mit Normalnatronlauge ermittelt.

So lieferten z. B. 4,43 Grm. Gelatine kalt gefällt und von oben

1,589 Grm. Kieselfluorkalium,
2,841 „ Wasser.

Der Wassergehalt beträgt demnach 64,1 p.C. oder fast $^2/_3$ des Gewichts der Kieselfluorkalium-Gelatine.

Eine Probe vom Boden ergab 65,2 p.C.

Zahlreiche andere Proben anderer Bereitung, wobei jedoch nur der Zeitpunkt abgewartet wurde, wo während einer Stunde kein weiteres Abtropfen stattfand, ergaben ähnliche Zahlen, z. B. obere Schicht 63,6; mittlere 64,3; unterste 65,5 p.C. Wasser.

Die heissgefällte Kieselfluorkalium-Gelatine bindet bedeutend weniger Wasser, z. B. im Mittel mehrerer nahe stimmender Versuche:

oberste S
mittlere
unterste

Zu Folge dieses b
grössere Quantität
en und noch schwie

Die Kieselfluorkali

Berzelius giebt a
morph und empfiel
Unterscheidung der
bindung von einand
int. In der That s
ler mikroskopischen
rer wahrnehmbar i
re Beschaffenheit,
worin es suspendir
chlage selbst, etwas
sogleich, dass das
kleiner Würfelch
ser nicht leicht unt

Selbst aus der wä
erscheint es so kry
se, wenn man etwa
r Temperatur im E
sich oder mit Pet
htet.

II. Lösli

Die Löslichkeit d
st manches Interess
Natur des Salzes,
peratur ab. Beson
n die Lösungen d
vorliegenden Versu
erer löslich als in
Schwerlöslichkeit
mit der Tempera

kann angenommen werden, da
als solches aufgelöst enthalten
anderes Metall zur Grundlage l
leichter löslich als im Wasser,
Ammonsalze, und ist hier a
mische Zersetzung des aufgen
den hatte.

Ehe einige einschlägige R
hier Gesagten vorgeführt werde
geben, auf welche Weise die Lösl
in den betreffenden Salzlösunge

Dieselbe kann am einfache
den Kalisalzen bestimmt werden
die vorliegende Salzlösung auf e
fluorkalium unter öfterem Schü
constanter Temperatur einwirke
lösung mit demselben, lässt di
unter öfterem Schütteln bei co
Zeit einwirken lässt und verw
den Bestimmungen.

In einem besonderen Theile
der Analyse den Salzgehalt der
ansehnlichen Menge des Filtr
kalium durch vorsichtiges Ti
oder bei recht genauen Bestimm
wassers *).

Diese Methode ist natürlic
Kalisalzlösungen anwendbar.

Zur Erlangung genauer R
concentrirteren Lösungen mögl
diesen Bestimmungen zu verwe
des gelösten Kieselfluorkaliums
men, wie sich leicht ergiebt.

Folgende Zahlenangaben
Kali, Salpeters und Chlorkaliu

---

*) Zu vergleichen: Ueber das
Stolba. Dies. Journ. 100, 65.

1 *Theil Kieselfluork*

elsaures Kali	von	9,92	p.
Lösung	„	9,92	„
	„	5,0	„
	„	6,0	„
	„	1,0	„
rsaures Kali	von	18,4	p.
Lösung	„	8,7	„
	„	8,8	„
	„	4,3	„
	„	1,0	„
alium	von	25	p.
ung	„	18,4	„
	„	13,4	„
	„	6,7	„
	„	0,65	„
	„	0,45	„
.	„		

u den Löslichkeitsbe
alze anderer Metalle
f ich in einer ande
), wurden gewogene
fluorkaliums von 0,5–
aschen mit gewogenen
en von bestimmtem G
m Schütteln an einem
24 Stunden oder auch
et wurde, dass immer
en Kieselfluorkaliums
ene Mengen Kieselflu

Die gesättigte Lösung
Bodensatze möglichst
ne Filter filtrirt.

Nach dem vollständiger
ässeriger gesättigter
und man bringt auch
ben, schüttelt um und
iederschlags aufs Filt
etwa zweimal wiederh

Sind in dieser Art alle fremden Salze entfernt worden, so bringt man das vollständig abgetropfte Filter in die Flasche, giebt etwa 100 C.C. kochendheisses Wasser zu und etwas Lakmustinctur und bestimmt durch titrirte Lauge die Quantität des ungelöst gebliebenen Kieselfluorkaliums.

Für die übrigens unbedeutende Menge der von diesem Rückstande und dem Filter zurückgehaltenen Lösung wurde auf Grund eigener Versuche eine Correction angebracht.

Aus der Differenz des zur Löslichkeitsbestimmung verwendeten Kieselfluorkaliums und des ungelösten Rückstandes ergiebt sich die Menge der aufgenommenen Verbindung und lässt sich nunmehr die Löslichkeit aus den vorliegenden Daten leicht berechnen.

Man könnte dieser bequemen Methode den Einwurf machen, dass sie Fehlerquellen einschliesse, indem durch das Zusammenkommen der gesättigten wässerigen Kieselfluorkalium-Lösung mit dem in der Flasche und dem Filter zurückgebliebenen Rest der Salzlösung die Möglichkeit eintritt, dass entweder aus der gesättigten wässerigen Lösung Kieselfluorkalium ausgeschieden wird oder dass diese Mischung noch etwas Kieselfluorkalium lösen könne.

Diess ist auch richtig, allein diese Fehlerquellen sind, wie einschlägige Versuche gelehrt haben, gering, wegen des günstigen Verhältnisses der hier in Betracht kommenden Quantitäten und weil bei der Schnelligkeit, mit welcher operirt werden kann, die Einwirkung nur sehr kurze Zeit dauert.

Auf diese Art wurde z. B. beim *Salmiak* folgendes Ergebniss erhalten:

1 *Theil Kieselfluorkalium verlangt zur Lösung:*

Salmiak in Lösung von	26,3 p.C.	Temperatur	17° C.	358	Theile
" " " "	15,0 "	"	15° C.	306	"
" " " "	10,0 "	"	15° C.	339	"
" " " "	5,0 "	"	15° C.	436	"

Der Rückstand wurde deutlich krystallinisch befunden.

III. Löslichkeit in Säuren.

Das Kieselfluorkalium wird von manchen Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur kräftig zersetzt, wie die Bil-

dung von Kieselfluorn
trirten Schwefelsäure,
ihres Gewichts Wasser

Andere Säuren wir
meist doch leichter al
gänzlicher Zersetzung
spricht auch der Umst
das doppelte Volum
kleiner Theil des aufg
schieden wird. Diess i
Kalis durch Fällung m
es nothwendig ersche
Säuren, etwa durch Ve
auf eine andere passen

Wo mit den Säure
entstehen, kann die Lö
Art bestimmt werden.

Auf diese Weise
folgendes Ergebniss:

1 *Theil Kieself*

Salzsäure	von	26,5
"	"	25,7
"	"	14,1
"	"	13,6
"	"	9,6
"	"	9,2
"	"	2,7
"	"	2,4
"	"	1,8

IV. Versuche über die
zersetz

Wenn man Kies
Menge von Kali- oder
so entstehen bekanntli
Producte:

$KFl,SiFl_2 +$

wo R Kalium und Nat

Es war mir von

standenen Producte durch Zusatz von Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, dann von Alkohol wieder vollständig zu Kieselfluorkalium umsetzen lassen. Im günstigen Falle hätte dieses Verhalten für die quantitative Bestimmung des Fluors verwerthet werden können.

Die Versuche wurden so angestellt. Unbestimmte Mengen Kieselfluorkalium wurden mit einer genügenden Menge kochendheissen Wassers in einem Becherglase übergossen und unter stetem Rühren mittelst eines Glasstabes so lange Normal-Kalilauge zugefügt, bis die Flüssigkeit eben alkalisch reagirte und so verblieb, wie die zugesetzte Lakmustinctur erkennen liess.

Aus den verbrauchten C.C. der Normallauge ist die vorhandene Menge des Kieselfluorkaliums leicht zu berechnen.

Zu der erhaltenen heissen oder erkalteten Flüssigkeit wurde eine genügende Menge Säure zugesetzt, erforderlichen Falls durch Einstellen in kaltes Wasser abgekühlt und dann das gleiche Volum hochgrädigen Weingeistes zugefügt.

Nach dem vollständigen Absetzen wurde der gebildete Niederschlag mit Weingeist ausgesüsst und mit demselben Normalalkali gemessen; wäre alles Kieselfluorkalium zurückgebildet worden, so hätte dieselbe Menge Normallauge verbraucht werden müssen.

Die angestellten zahlreichen Versuche ergaben dieses.

Schwefelsäure, Essig-, Salz- und Salpetersäure in correspondirenden und genügenden Mengen zugesetzt sind gleich wirksam.

Man erhält bessere Resultate, wenn man der noch heissen Flüssigkeit die Säure zusetzt, als wenn man vorher erkalten lässt, in letzterer Art etwa 80 p.C., in ersterer bis 88 p.C. der ursprünglichen Menge des Kieselfluorkaliums.

Besonders günstig wirkt ein Zusatz neutraler Kalisalze wie von essigsaurem und salpetersaurem Kali und längere (12stündige) Einwirkung. In dieser Art wurden bis 94 p.C. zurückerhalten.

Hierbei ist es jedoch wesentlich die concentrirte Lösung des betreffenden Kalisalzes erst nach dem Zusatze der Säure zuzusetzen, worauf man Weingeist zufügt, denn sonst scheiden

sich Flocken von Kieselerde
gesetzte schwache Flussäure
erhält besonders ungünstige I

Weitere fortgesetzte Ver
doch nicht möglich sei, eine
wirken.

Diese beruht jedenfalls
handene Fluorkalium durch
wird, so dass Flussäure od
oder auch ein Gemenge beid
welche auf die vorhandene K
dung von Kieselfluorkalium

Das beschriebene Verha
mancher Silicate die Möglicl
der in Säuren gelösten Kie
Zwecke erwünschte Art dur
scheiden zu können.

Weingeistzusatz würde
löslichkeit des Kieselfluorkal

V. Verhalten beim

Mit dem doppelten bis g
wird das Kieselfluorkalium
Chlorkalium als Rückstand
ches nebst dem überschüssig

Bezüglich des letzteren
den Versuchen ein möglichs
Product genommen wurde, w
schale zu einem feinen Pul
entsprechende Menge dieses
ebenfalls feinzerriebenen ger
selfluorkalium mit möglich
lustes in einem *blanken* tari
Platintiegel mit seinem De
einfachen Spirituslampe erhi
Verflüchtigung der Ammon
Glühen des Tiegelbodens g
des Chlorkaliums möglichst

lammengase auf
ührten folgt, das
ungen des Kiese
ng des Rückstan
Auflösen in Was
eit zu unterlassen
Weiset die erhalte
nach, so kann üb
enge des gebildet
n, indem man
ator zufügt und m
n dieser Art liefe
0,496 Gr
0,336 ,
0,3358 ,
Schliesslich muss
zen des Tiegels,
Temperatur ausz
und heftig, so
zu vermeiden.
Um den Einfluss
nen, wurde eine
m mit 1,6 Grm. re
blieb im Rücksta
hen Chlorkaliums
n, dieselbe Zahl
Der Theorie zu F
kbleiben, also ein
rissen worden.

VI. Verhalten

Wenn ein Gemeng
er (dem man ei
erhitzt wird, so
ge Einwirkung
ltnisse der auf ei
Dem bekannten V
lfluorkaliums geg

Bei Anwesenheit von überschüssiger kohlensaurer Kalk-
le findet zwischen dieser und dem entstandenen Fluorkalium
e theilweise Einwirkung statt, in Folge welcher kohlen-
ures Kali auftritt, welches man alsdann im Filtrate leicht
chweisen und selbst quantitativ bestimmen kann.

Eine vollständige Umwandlung des Fluorkaliums zu
ohlensaurem Kali ist desswegen nicht möglich, weil umge-
ehrt das kohlensaure Kali wieder auf Fluorkalium beim
t, es hängt demnach die Menge
aung und dem relativen Verhält-
stanzen ab, und findet endlich ein
t.

Einwirkung kann in der bei der
eise verfolgt werden, das Nähere
enden Versuchen. Bezüglich des
Kalks ist zu bemerken, dass wo
en ist, darunter ein künstlich be-
verstehen sei; nur in besonderen
dte ich einen reinen natürlichen
l zwar eine Probe von sogenannter
Mähren, wo selbe massenhaft vor-

0,5 Grm. Kieselfluorkalium,
0,5 „ kohlensaure Kalkerde,
50 C.C. Wasser.

Aequivalente 1 : $2^1/_{10}$.

Ersatz des verdampfenden Wassers
action blieb neutral. Ein einziger
te das mit Lakmustinctur versetzte
t dasselbe nur Fluorkalium, und
ewichtstheile der beiden Stoffe eben
Zersetzung zu bewirken.
von 1 : 2 Aequivalenten würde dem-
s ein Theil des Kieselfluorkaliums

0,5 Grm. Kieselfluorkalium,
1,0 „ kohlensaure Kalkerde,
50 C.C. Wasser.

Zum Kochen erh
Minuten bleibend all
kocht und das Filt
hlensaures Kali (von
Bei einer vollstän
lten werden müssen.
Versuch 3. Alles
Stunde lang unterh
Das Filtrat enthie
In den beiden le
equivalente des genon
uren Kalks das von
Versuch 4. Genomn
"
"
Das Gemisch unt
Stunde lang gekocht
emperatur sich selbs
thielt 50,5 p.C. kohle
nte 1 : 21.
Versuch 5. Alles
Minuten gekocht u
,6 p.C. kohlensaures
Wie diese beiden l
erhältnisse der beiden
eil von kohlensauren

Ueber

Aufgefordert von
nntlich selbst die
ande eines langjähri
b, ein Glied dieser G

Das Aequivalent wurde bei diesen Berechnunge genommen; die Zersetzung erfolgte gemäss der G

$$CsFl.SiFl_2 + 2CaO = CsFl + 2CaFl + SiO$$

Da hiermit die wichtigsten Eigenschaften der K erbindungen der Alkalimetalle ermittelt sind, dürft interessant sein, zum Schlusse die erhaltenen R form einer kleinen tabellarischen Uebersicht z nfassen.

	Krystall-system	Dichte	Dichte der gesättigten Lösung	1 Theil Salz Wasser von
$SiFl_2$	tesseral	2,6655 — 2,6619	1,0006 bei 17,5°C.	833,1 bei
$SiFl_2$	hexagonal	2,7547	1,0068 „ 17,5°C.	153,3 „
$SiFl_2$	tesseral	3,3421—3,3445	1,0013 „ 20°C.	614—625 „
$SiFl_2$	tesseral	3,3756	1,00598 „ 17°C.	166,5 „

Prag, den 6. April 1868.

XLIV.

Ueber eine Vereinfachung des von Herrn W. W erfundenen Verfahrens der Vergoldung des

Von

Prof. Boettger.

Das von Herrn Wernicke in Poggendorff' der Physik 133, 183 veröffentlichte neue Verfahre goldung des Glases giebt bei genauer Befolgung de Erfinder vorgeschriebenen Manipulationen die all gendsten Resultate, nur dürfte dasselbe für in c Arbeiten weniger Geübte, desgleichen für Physike Anfertigung von Sonnengläsern oder von Gläsern weiten optischen und industriellen Verwendungen noch etwas zu complicirt sein, da insbesondere d gung der dabei benöthigten Reductionsflüssigkeit ständlich und nicht Jedermanns Sache sein dürfte. mich daher bemüht, dieses interessante Verfahren einfachen, dass dasselbe von Jedermann jetzt lei

Ausführung zu bri
forderlichen Ingre
sind. Nach mehr
Vereinfachung auf
befolgte Verfahren
lich von dem des
Glases bei gewöl
weniger Minuten, nä
den Flüssigkeiten
Glanze eintreten si

Die Concentra
wie sie Wernick
Feingold durch A
freies Goldchlorid
destillirten Wasser
ich dar, indem i
100 C.C. Wasser l
durch Auflösen vo
24 C.C. destillirten
und 24 C.C. käufl
ist es, diese Redu
rath zu halten, d
Aufbewahren etwa

Will man u
anderes gewöhnlic
glas u. dergl. mit
kleiden, so brauch
etwa bis zur Häl
sammtflüssigkeit s
während 5 Minute
sigkeit die Innen
Ende schüttet man
besonderes Mischgla
lösung und hierau
keit zu, schüttet
das zu vergoldend
dass durch Hin- u
alle Wandungen

XLV

Untersuchungen üb

Von

R. Herm

1) Ueber die Krystallform, die
die Sauerstoff-Proport

Die Krystallform der Tantal
skjöld bestimmt. Danach solle
Tantalit
Ixiolith
Tapiolit
zerfallen.

Die Krystalle des Tantalits
und die des Tapioliths tetragona

Ausserdem sollen Tantalit
schiedenes specifisches Gewicht
das spec. Gew. des Tantalits 7,
7,0 – 7,1 betrage.

Die Auffindung von tetrago
ist sehr interessant, da sie das
Tapiolith mit Rutil und Zinnste
und dem zinnsteinhaltigen Tan
erklärt. Dagegen dürfte sich
heit zwischen Tantalit und Ixi
schiedene Krystallform, noch
spec. Gew., noch durch versch
stitution begründen lassen.

In Betreff der Krystallfor
giebt v. Nordenskjöld folgend

Tantalit. Rhombisch, Ver
Hauptaxe = 1 : 0,81700 : 0,65
P . $\breve{P}^{1/2}$. $\breve{P}^{1/2}$. $\breve{P}\infty$. $^{1}/_{6}\breve{P}\infty$. $3\breve{P}\infty$

Ixiolith. Rhombisch. Ver
Hauptaxe = 1 : 0,5508 : 1,2460.
$\infty\bar{P}\infty$. P . ∞P . $\breve{P}\infty$. $3\breve{P}\infty$. $^{1}/_{3}\bar{P}$

Dazu liesse sich aber be

Tantalit und Ixiolith zu einander in einem rationalen Verhältnisse stehen. Betrachtet man die Pyramide $\breve{P}_{\frac{4}{3}}$ des Tantalits als Hauptpyramide und die Pyramide P des Ixioliths als $2P$, so erhalten wir folgende Axen-Verhältnisse:

Tantalit = 1 : 0,5446 : 0,6517,
Ixiolith = 1 : 0,5508 : 0,6230.

Das mittlere Axen-Verhältniss der Tantalite beträgt also: 1 : 0,5477 : 0,6373.

Die Abweichungen dieser Axen-Verhältnisse untereinander sind demnach nicht grösser, als sie überhaupt bei isomorphen Vertretungen stattfinden. Auch die krystallographische Beziehung für die verschiedenen Formen von ...olith wird bei der Annahme eines gemein...ältnisses nicht complicirter, als bei der An...ener Axenverhältnisse. Bei der Annahme ...isses von 1 : 0,5477 : 0,6373 erhalten wir ...nungen;

...lit.			Ixiolith.		
...t	$\infty\breve{P}_{\frac{4}{3}}$		$2P$	statt	P
	P		$\frac{1}{3}\breve{P}\infty$	„	$\breve{P}\infty$
	$P_{\frac{4}{3}}$		$\frac{2}{3}\breve{P}\infty$	„	$2\breve{P}\infty$
	$\breve{P}_{\frac{4}{3}}$		$\frac{1}{6}\breve{P}\infty$	„	$\frac{1}{2}\breve{P}\infty$
...bt	$\breve{P}\infty$		∞P	bleibt	∞P.
	$\frac{1}{3}\breve{P}\infty$				
	$2\breve{P}\infty$.				

...g wie durch die Krystallform lassen sich ...iolith durch verschiedenes specifisches Ge...n verschiedene stöchiometrische Constitution ... Das spec. Gew. der Tantalite schwankt näm...n Zahlen 7,0 und 8,0 in den verschiedensten ...d werden diese Schwankungen durch iso...ng von Substanzen mit verschiedenen spec. ... Man kann also die Zahlen 7,0 und 8,0 nicht ...sch für zwei verschiedene Species betrachten. ...ntaliten wurden nämlich folgende spec. Gew.

...it, Chanteloup 7,02 Jenzsch,
Kimito 7,11 Wornum,

Tantalit, T

"
" F
" T
" (
"
"
" F
"

Auch die Sau
wischen den Zahlen
erhältnissen schwa
arin enthaltenen n
nd Zinnsäure beste
Rammelsberg
roportionen berech

Tantalit von T
" " (
" " T
" " F
" " T
" " F
" "
" "

Aus vorstehend
so, dass die Misch
$\overset{\cdot\cdot}{Ta}_2$ noch durch d
önne. Es sind nä
äure und Zinnsäure,
tom-Gewichten be
on modificiren; da
ch bei gründlicher
ie Mischung aller
ntspreche.

2) Ueber den Oxydationsgrad des in den Tantaliten enthaltenen Eisens.

Bei einer bereits im Jahre 1856 angestellten Analyse eines Tantalits von Kimito erhielt ich:

Zinnsäure	0,70
Tantalsäure	73,07
Niobsäure (?)	11,12
Eisenoxyd	10,08
Eisenoxydul	3,33
Manganoxydul	1,32
	99,52

Gehalt dieses Tantalits an Eisenoxyd anbe- dasselbe wie folgt bestimmt.

lz feines Pulver des Minerals mit 6 Th. was- , löste das klare Glas in verdünnter Salzsäure Lösung mit Kupfer, alles unter Luftabschluss. 'upfer gelöst und zwar in dem Verhältnisse ents von 10,08 p.C. Eisenoxyd.

versuchen mit reiner Tantalsäure und mit e auf erwähnte Weise kein Kupfer gelöst. bei Anwendung von Aeschynit wieder Kupfer mehr als durch Vermittelung der im Aeschy- Menge von Titansäure gelöst werden konnte. ache liessen sich nicht anders deuten, als dass d Aeschynite Oxyde enthalten seien, welche nit Salzsäure und Kupfer Veranlassung zur lor gäben und war es daher am einfachsten ss im Tantalite Eisenoxyd enthalten sei.

at bereits H. Rose nachgewiesen, dass beim alit in Flusssäure und Titriren mit Chamäleon sondern Eisenoxydul angezeigt werde.

amt es nun, dass bei meinen Versuchen Kupfer

egenwärtig diese Frage auf die Weise beant- owohl im Tantalite als im Aeschynite höhere n von Ilmenium und Niobium enthalten sind, n Salzsäure beim Kochen mit Kupfer reducirt Kupferchlorür gelöst wird.

Ich habe gegen
ydationsgrad des
nmen.

Man digerirte
ntalit und Fluorn
eilen concentrirte
luss von Luft. I
l löste sich nun d
isser auf. Beim
9 p.C. Eisenoxydu

Bei meinem frü
senoxyd mehr, de
ff, als im Oxydul
hiedener Metalle e
wicht, wie ich spä
Reduction diese
7 Th. Sauerstoff a
pferprobe gefund
is den Gehalt de
2 p.C. Eisenoxyd
selbe durch späte
ntalit ursprünglich

Ueber den Oxyd

Da die Columbi
e Säure enthalten
ntalits auf einen
bei durfte aber
rem schwefelsau
n Glühhitze erfor
ntalsäure oxydirt
hend erwähnte W
d Digeriren mit S
lzmasse wurde in
t überschüssigem
r dabei gebildete
f dem Filter mit

östen sich die Carbonate von Eisen- und Manganoxy
auf, während die metallischen Säuren ungelöst blieb

Man nahm dieselben in noch feuchtem Zust
Filter, löste sie in Flusssäure und versetzte die L
fänglich nur mit soviel Fluorkalium, als nöthig war
Kieselsäure als Kaliumsiliciumfluorid zu entfernen.
von abfiltrirte Flüssigkeit wurde jetzt mit ihrem voll
valent Fluorkalium versetzt. Es entstand dabei so
dicker Niederschlag von Kalium-Tantalfluorid. Ma
die Flüssigkeit und setzte so viel Wasser zu, bis wi



ildete sich v
von Kaliu
ilter gesam
peratur des

n 100 Th.:

t 20,34 Kalium

ahlen die Zu
ntalsäure, so
Kaliums, F
des ganzen
ls die Zahl
ne Menge S
n Fluor. Da
ben 23,67 T
erstoff für di
Tantalit en

5
5
0

n Tantalit e
ält 18,86 p.
14,85 p.C. S

des Kalium

aalsteinformation, welche
uwacke hineinragt. Um
in eine grosse weite Rot
ierwerk bestehend die Q
nwassers schützt, sofern d
hohen Stand erreicht. I
2 Brunnenschachte, von
ende die eigentliche Quell
der Fassung die schwäche
ammengeleitet wurden, lie
z ähnliches Mineralwasse
g findet. Alle Angaben, v
de, beziehen sich daher
de Quelle.

Der runde Schacht, aus
Tage kommt, hat 89 Cm.,
e Tiefe beträgt im Ganze
Oberfläche des Wassers
n oder den anderen der s
ıss tiefer, als der obere Kr
nde der Lahn ist es mögli
sser in jene abfliessen zu
n dagegen muss es mitte
afft werden, weil deren W
t als der Quellenabfluss.

Betrachtet man das Wa
Quelle nicht benutzt wird
oberen Kranze entfernte
rscheint es nur in sehr
zelt aufsteigende Gasblase
sers ist alsdann ziemli
uni 1857 in der Minute
en Abflusse des Wassers
mung und dem grossen
ärische Luft auf das Wa
llenschachte befindet, ei
erkennbaren Einfluss, w
bachter schon dadurch zu

ounden war, tief in der
ängerer Zeit wurde die I
ler Stand des Thermom
. Juni 1857 die Tempe
,08° R. bei einer Lufttem
m 3. Juni 1861 dagegen
emperatur von 17° C. od

Bewahrt man das W
ommen luftdicht verschl
s sich nicht, hat aber die
Veise Einfluss auf das W
velcher bei langsamem
vähnt, schon in dem Br
vird stärker weisslich
cheiden sich ockerfarbig
as Wasser jedenfalls, w
öhren in ein Reservoir
onnte jedoch nicht erhalt
u sagen unmittelbar in di

Das specifische Gewi
ntnommenen Wassers er
ebenen Methode *) bestim

B. Chemis

Zu den gewöhnlicher
er Quelle entnommene F

Ammon erzeugt weiss

Salzsäure bewirkt st
Vasser erscheint sofort ab

Salpetersaures Silberox
äure angesäuerten Wass
hlorsilber, —

Gerbsäure färbt nach

Gallussäure bewirkt n
iolette Färbung, —

Oxalsaures Ammon erz
eissen Niederschlag.

---

*) Meine Zeitschr. f. analy

f Cäsium und Rubidiu
ıls 2 Ballon Wasser ko

1) *Bestimmung des Chlo*

1000 Grm. Wasser g
lor-Brom-Jod-Silber, –
1000 Grm. gaben fe

2) *Bestimmu*

Die Bestimmung w
elche ich bei der Analy
be. Verwendet wurden
r Entfärbung des durch
)1 C.C. einer Lösung vo
elcher 20 C.C. 0,01054
h ein Gehalt an Jod v
Die von dem Jod e
ınnte Flüssigkeit liefe
ılorstrom geglüht, 0,0
ıraus berechnet sich de

3) *Bes*

Die Menge des Chl

Davon ist abzuziehe
e dem Jod entsprechen
Jodsilber . . . .
e dem Brom entsprechen
Bromsilber . . .

4) *Bestimn*

a) 1000 Grm. Wasser
uren Baryt . . . .
b) 1000 lieferten ferne

entsprec

9) *Bestin*

a) 2254,2 Wasser lief
1,1153, entsprechend 0,40

b) 2232,2 lieferten fer
chend 0,40703 Magnesia

10) *Bestimmung de*

a) 1000 Grm. Wasser l

b) 1000 Grm. Wasser

11) *Be*

Die in 10 erhaltenen
platinchlorid:

entspre

12) *Bestimmung des Lithio*

Das Verfahren der B
in meiner Anleitung zur
schriebene, doch wurden d
lich in einer und derselbe

a) 7836,7 Wasser (vgl.
entsprechend Manganoxy

b) 14106,8 Wasser, die
beiden Eisenbestimmunge
sers (vgl. 7 a und 7 b) lie
phorsaures Lithion 0,0
Chlorlithium 0,073573 o
e

c) 111000 Wasser lie
schwefelsauren Baryt, en

d) 111000 lieferten se
tian 0,4289 Grm., entspr
entsprechend kohl

dampfte zu dem Ende, nachder
sauren Natrons mit Salzsäure
zog den Rückstand nach Zus
Salzsäure mit absolutem Wei
nachdem die freie Säure durch
war, ab, behandelte den Rück
säure und Alkohol, destillirte v
ab und wiederholte die Operat
lich wurde der alkoholische
macht, zur Trockne gebracht
Wasser gelöst, etwas ausgesch
Filtrat mit überschüssiger rei
schale zur Trockne gebracht.
man mit einer Lösung von essi
Salz enthielt, wusch den ung
damit aus und löste ihn dann
Lösung wurde jetzt zur Entf
Kieselfluor mit Ammon erwärn
Filtrat zur Trockne gebracht u
stand nochmals erst mit einer
zuletzt mit Weingeist von 84 V
gewaschen. Das erhaltene, b
kalium betrug 0,0580 Grm. und
ner Prüfung als rein. Somit e
0,01611 Borsäure, entsprechend

17) *Bestimmung der Gesammt*

a) 315,9765 Grm. Wasser g
Rückstand 1,2967, entsprechen

b) 322,0840 lieferten ferner

Berechnung

a) *Schwefel*

Schwefelsäure ist vorhanden nach
bindend Kali . . . .
zu schwefelsaurem Kali . . . .

b) *Chlor*

Kali ist vorhanden nach 11 . . .
Davon ist gebunden an Schwefels

k) *Ko*

Ammon ist vorhanden nach
bindend Kohlensäure . .
zu einfach kohlensaurem A

l) *K*

Baryt ist vorhanden nach
bindend Kohlensäure . .
zu einfach kohlensaurem B

m) *Koh*

Strontian ist vorhanden na
bindend Kohlensäure . .
zu einfach kohlensaurem St

n) *K*

Kalk ist vorhanden nach 8
bindend Kohlensäure . .
zu kohlensaurem Kalk .

o) *Koh*

Magnesia ist vorhanden na
bindend Kohlensäure . .
zu einfach kohlensaurer Ma

p) *Kohle*

Eisenoxydul ist vorhanden
bindend Kohlensäure . .
zu einfach kohlensaurem Ei

q) *Kohlen*

Manganoxydul ist vorhande
bindend Kohlensäure . .
zu einfach kohlensaurem M

r)

Kieselsäure ist vorhanden n

s) *F*

Kohlensäure ist im Ganzen
Davon ist gebunden zu ei
an Natron . . . .
„ Lithion . . . .
„ Ammon . . . .
„ Baryt . . . . .
„ Strontian . . .
„ Kalk . . . . .
„ Magnesia . . .
„ Eisenoxydul . .
„ Manganoxydul .

Doppelt kohlensaures Natron . . .
Doppelt kohlensaures Lithion . . .
Doppelt kohlensaures Ammon . .
Doppelt kohlensauren Baryt . . .
Doppelt kohlensauren Strontian . .
Doppelt kohlensauren Kalk . . .
Doppelt kohlensaure Magnesia . .
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul .
Doppelt kohlensaures Manganoxydul
Chlorkalium . . . .
Chlornatrium . . . .
Bromnatrium . . . .
Jodnatrium . . . .
Schwefelsaures Kali . . . . . .
Borsaures Natron . . . .
Salpetersaures Natron . . . . .
Kieselsäure . . . .
Sum

Kohlensäure, völlig freie . . . .
Summe aller Bestandthe

β) In unwägbarer Menge vorha
Siehe a.

Auf Volumina berechnet beträ
und Normal-Barometerstand:

a) die völlig freie Kohlensäure

In 1000 C.C. Wasser 945,02 C.C.
Im Pfunde = 32 Kubikzoll 30,24 Ku

b) Die freie und halbgebunden

In 1000 C.C. Wasser 1713,3 C.C.
Im Pfunde = 32 Kubikzoll 54,82 Ku

Untersuchung der Gase, welche au brunnen frei auss

Es ist bereits oben gesagt w spiegel des Fachinger Mineralbrunn sehr ruhig ist, und dass nur zuwei Menge auftreten. Es gelingt dah längerer Zeit irgend grössere Meng eingesenkten Trichters aufzufangen. liessen 140 C.C. des Gases in einem

lornatrium, welche Bischof und Kastner fanden, liegen
ischen den von mir 1857 und 1861 gefundenen, und das
rhältniss derselben zu einander ist nicht erheblich abwei-
end von dem von mir gefundenen. — Der Gehalt an kohlen-
urem Kalk und an kohlensaurer Magnesia dagegen liegt
i der Bischof'schen wie bei der Kastner'schen Analyse
ter dem, welchen meine beiden Analysen ergaben, und auch
e Verhältnisse derselben zum kohlensauren Natron und
hlornatrium weichen sehr merklich von den von mir gefun-
das Fachinger Wasser gegen-
den Carbonaten der alkali-
d dass dasselbe überhaupt in
sseren Schwankungen unter-
lensauren Natrons und Chlor-

hinger Wassers.

Fachinger Brunnen geschieht
u nach der Methode, welche
verlassene Füllmethode am
bhandlung über diesen be-
ten daher alle Uebelstände,
n Gefolge hat, auch bei dem
nselben gesellt sich aher bei
Zustande, in welchem er sich
weiterer Missstand, nämlich
Brunnenschachte, wenn die
somit das Wasser darin ge-
n der Abfluss ist ja, wie wir
r unbedeutender), durch süsses
nwirkung getrübt und durch
ohlensäureärmer wird. Man
ächtlichen Theil des Wassers
bevor man das Füllgeschäft
ess, oder wird das Abpumpen
so ist selbstverständlich das
Krügen geringhaltiger als in
inem nicht allein als Luxus-

getränk, sondern auch vie
am wenigsten der Fall sei

Betrachtet man die
eigenthümlichen Lage der
welchem Grunde das Was
worden ist. Es geschah
Pumpen des abfliessende
wenig Mühe hätte, denn b
fliesst das Wasser der Qu
verschliesst, aus dem obe
Gesichtspunkt darf jedoc
so wichtigen Objecte, wi
nicht in Betracht kommer

Ich habe daher scho
erheblich tiefer zu legen, s
schacht zu verwerfen, c
weiten Rohre aufsteigen u
an denen dann das Füllge
Brunnen zu bewerkstellig
mit Kohlensäure vollkom
des, in seinem Gehalte gl
der Luft noch nicht verä
welche so belangreich sin
Wasser als bisher in die
Kosten eines längeren un
mündenden Abflusscanale

Ich lege, wie ich d
Brunnen hervorgehoben h
Werth auf gleichmässigen
gegen, wie es gegenwärtig
fast ganz gestaut, bald w
befürchten, dass bei de
Drucke sich Nebenabflüss
den, — dass in Folge des
und dass die Quelle zu ve
schiedener Qualität liefer

In Folge meines sch
benen Gutachtens ist ein

In Betreff der nur in g
Bestandtheile, welche in k
stimmt wurden, verweise i
Resultate bei den einzelnen

Man erkennt aus der U
Wasser die beiden andern i
eigentlich doppelt kohlensa
Gehalt an kohlensauren alk
der der beiden andern, — s
er steht zwischen dem weit
sers und dem weit geringe
Mitte, — im Gehalte an k
dem Selterser Wasser fast g
reicheren Geilnauer Wasser
es dagegen im Gehalte an
anderen Quellen übertrifft,
Alkalien theilt es mit den
freier Kohlensäure steht es
— im Gehalte an freier
aber erreicht es fast das G
terser Wasser.

N

1) Neues Reagens für

Die von C. Lea früher
empfindliche Reaction auf
gekehrt ein feines Reagens
nachdem der Vf. jüngst die
hat, empfiehlt er Ruthenses
Hyposulfite. Bei Anwesenhe
Natrons wird die Flüssigke
farbig und hier hat die Rea

Da die neutralen ver
beim Kochen — was die
gung zur Zersetzung haben

:hörig verdünnten Lösung mit einigen Tro
m Sieden zu erhitzen, dann ammoniakalis
ad sofort die auf Hyposulfit zu prüfende Lö
gen, indem man weiter kocht.

Es trägt zur Feinheit der Reaction wesen
ie Lösung des Ruthensalzes verdünnt genug
mmoniak übersättigte Lösung muss vor de
loch nur bla
. 131, p. 222
de Probe se
$^1/_{4000}$ ist, e
die nach 3 T

aes Mineral.

J. Knowlto
Mineral, wel
.yse (ib. No.

eren Analyse
dass er das .
starken Krü
ι κυρτος kru

amer in der
eren Zusam
ausgebildet
üste von Ro
Wassers au
aber ihr B
= 3,850 — 3,
ndend und
löslich mit

nsauren Al
hwierig, au
dagegen vo

Schmelzen mit saurem
leichtesten mit Fluorai
seine quantitativen Veri
sers geschah durch Glü
säurestrom. Die Aufsch
sulfat, die von 4 durch
und nachherige Behan
ammon bewerkstelligt.
Schwefelwasserstoff, Ei
saures Natron, letztere t
Die Ceritoxyde wurden
Ammoniak niedergesch
Oxydul und Uran als O

Die Zirkonerde w
Metallsäure verunreinig
stoffstrom blau und ihre
Natriumamalgam etc.
von vermuthlich anwes
der Vf. gar nicht versuc

Die Analyse ergab

Kieselsäure . . . .
Zirkonerde . . . .
Ceritoxyde . . . .
Eisenoxydul . . . .
Uranoxyd . . . .
Zinn und Kupferoxyd
Spuren von Mn, Mg und
Wasser . . . . .

3) Analyse eines

Die berühmte s
Harrogate ist späterhin
Journ. 64, 223) mit so
lysirt worden, dass S. M
wogen fühlte. Er stel
kohlensaurer Baryt no

*) aus dem Verlust.

odäther mit Kali in gross
ndlich das Trimethylorcin
n $C_{14}H_5(C_4H_5)_3O_4$ und da
as Trimethylorcin ist flü
50°; das Triäthylorcin sie
onsproducte als die letzt
nen grösseren Ueberschu
rhalten werden. Aus all
as Orcin und der Alkohol

5) Ueber das Vorkomm

Phipson hat früher r
on verschiedenen Fundorte
ingeschlossen enthält und
öthrohr nachweisen lasse
les Eisens, Mangans und W
Compt. rend. t. 65, p. 419)
us der Auvergne und fand
Columbit nach folgendem V
etzbarkeit des Columbits d
0 Grm. aufs Feinste gepulv
Königswasser behandelt und
äure mittelst Ammoniak a
Neuem mit Königswasser un
Operationen so oft wiederho
tand noch Wolframsäure
Pulver zurück, aus einem
estehend, wie die Analys
eigte sich das Pulver aus
tücken eines Minerals von
ichtigen Quarzkörnchen z
chwere, in vieler Hinsicht
ab vor dem Löthrohre all
vie G. Rose gefunden hat,

zurückkommen werde, zu Grun
Nachweis einer Molekularverä
Umwandlung desselben in Fru
und wohl sicherere Weise zu
beschränkt sich nämlich darauf,
der Polarisationsebene die Ver
einige seiner Salzlösungen zwa
hung, jedoch eine fast constant
nicht auf Fruchtzuckerbildung,
tationsvermindernde Verbindun
schliessen zu müssen, wie sol
Weinsäure und Borsäure und Z
Sostmann*) für ätzende Alka
worden ist. Von der Frucht
mich ausser durch die beobacht
auch namentlich bei jedem Ver
Fähigkeit der betreffenden Zuck
kalische Kupferlösung zu reduc
falls eine Reduction eintritt, sic
eine Molekularveränderung d
habe. Zugleich untersuchte ich
Salzzusatz nicht nur nach dem
peratur, sondern auch auf ihre
Erhitzen.

In keinem Falle aber wu
lange ausgedehnt wie von Béc
lösungen 9 — 17 Monate lang
Zeit zu Zeit. Hierbei ist eine
lich und es ist alsdann nicht
den reinen Einfluss des Wasser
vertirt worden, oder ob die ge
wirkt haben. Das Maximum d
trug fünf Tage und war hierb
durchaus Nichts zu bemerken.
ein Resultat zu erhalten, welc
die namentlich bei Zuckerlösun

*) Zeitschr. f. Rübenzuckerfabr.

wendet. Es entwickelte
tionsvermögen änderte si
Alle die Versuche I
zeigten und das sind die
des betreffenden Salzes a
dem Polarisationsapparat
ob nicht schon vor Eintri
der Zuckerlösung begann
tation vollendet wurde.

Das Hauptresultat E
den Rohrzucker nicht ve
Veränderung *blos* die F
Pilzbildung sei.

Eig

Ueber die Untersuc
schaffenheit der Reagen
Rohrzucker diente gute F
reinem Zucker vorher er
wurden durchschnittlich
angewendeten Salze wurd
gesetzt um möglichst ei
den Rübensäften vorkom
100 C.C. Zuckerlösung 0,
dern Salze in einer dem
Die Bestimmung des Zuck
Ventzke-Soleil'schen
Anwendung von 200 Mı
welche in 100 C.C. 26,04
enthält, 100 Grad Rechts
Die veränderten Zu
tion auf Lakmuspapier g
wurde sowohl mittelst de
durch ihre Reaction auf
untersucht. Zu diesem Z

*) Es ist diess dadurch
Aufschluss über das Verhalte
fabrikbetriebe geben sollten.

iber kennen zu lernen. Da diese U
ch praktische Endziele verfolgen so
nkö
ent
kat
nai
K
e Sä
ulos
ape
bal
npr
em
ngig
res
nial
Blei
ne
ger

en
bis
Bl
lers
len
mo
ang
atio

, t
nui
sie
kleb
zu
ihi
gle
49,

Gewichte von Zuckerlösunge
dass wesentliche Fehler in d
der Trockensubstanz von Zuc
für Zucker berechneten Tabell
heit von Metapectinsäure nich

Eine hervorragende und
schaft der Metapectinsäure is
polarisirten Lichtes stark zu
ist stärker als das des Rohrzu
Richtung und zwar dreht 1
nach links, dass dadurch 1
Rohrzuckers optisch neutralis
mögen der Säure bleibt unver
derselben mit Alkalien oder
alkalisch macht, es ändert si
starken organischen oder Mi
es nimmt alsdann schnell ab, e
drehung über, die ihr Maxim
hungsgrösse nach rechts de
nahezu gleich ist. Gleichzei
Drehungsvermögens bei der
Metapectinsäure hat dieselbe
litten, denn während die urs
weinsaure (Fehling'sche) K
Einwirkung ist, scheidet sie n
erhebliche Quantitäten von
findet bei näherer Untersuch
eine rechtsdrehende Zucker
Säure (die von Bleisalzen gef
die Metapectinsäure also der
Der durch Spaltung entstande
tinzucker) krystallisirt in sch
men und ist nicht mit Traube
und trennt denselben von der
Säure in folgender Weise: D
dem Wasserbade mit verdün
Lösung der Metapectinsäure
neutralisirt, der schwefelsaure

Resultate ergiebt, was nun
wesenheit von Metapectins
vor der Inversion zusamm
handenen rechtsdrehenden
den Metapectinsäure, nach
der Linksdrehung gleich
linksdrehenden Invertzucke
denen Pectinzuckers. Hier
stimmung stehen die in jün
ten Erfahrungen über die
Syrupen und Melassen der
men solcher Stoffe, welche
der Inversion wahrscheinli
wendigkeit anzunehmen s
die Zuckerbestimmung mit
liefern, da nicht allein de
Invertzucker, sondern auch
tinzucker an der Ausscheid
was denn auch die Land
ergeben haben.

Die Entstehungsweise
tigkeit erkennen, dass der
beitung kommende Saft
(Pülpe) sei, denn diese wür
mit Kalk (bei der sog. Sc
Bildung löslicher metapect
aus den Säften zu entferne
ein Minimum zu verringer
werden, und die in neue
Saftgewinnung mittelst Os
net sich vor andern Metho
gedachte Bildung von M
diese Säure also nur in
Rüben in Diffusionssäften
Ich habe bisher verg

---

*) Verhandlungen des Ver
in Preussen. Jahrg. 1867, S. 16

einem Reagens gesucht, um die Metapectinsäure in den Pr
ducten der Rübenzuckerfabrikation direct nachzuweise
kann dagegen aber ein Merkmal angeben, aus welchem si
mit ziemlicher Sicherheit auf die Anwesenheit von Metape
tinsäure-Salzen schliessen lässt. Bekannt ist, dass die ve
schiedenen Producte der Zuckerfabriken sich bisweilen durc
aus nicht mittelst basisch essigsaurer Bleilösung klären lasse
wie es als vorgängige Operation bei der optischen Zucke
bestimmung erforderlich ist. Diess hat wahrscheinlich sein
Grund in der Anwesenheit metapectinsaurer Salze, denn a
ich wiederholt die Lösungen von Füllmassen und Rübenro
zucker, die sich vortrefflich klären und in wenigen Minut
vom Bleiniederschlage abfiltriren liessen, absichtlich mit ein
nur geringen Menge Metapectinsäure versetzte, war die Kl
rung nicht mehr möglich; der vom Niederschlage ablaufen
Saft war trübe opalisirend, und es dauerte Stunden, bev
einige Cub.-Cent. Saft durchfiltrirten, ganz so wie diess zu
Verdruss des Experimentirenden in der Praxis oft genug vo
kommt.

Die Thatsache, dass die Metapectinsäure zu den Glyk
siden zählt, dürfte Aufschluss geben über die Natur und Co
stitution der bisher mit so geringen Erfolgen studirten Pecti
körper überhaupt, sowie auch in pflanzenphysiologischer B
ziehung Beachtung verdienen, da wir wissen, dass mit de
Auftreten des Zuckers in reifenden Früchten die Pectinkörp
ihrer Menge nach abnehmen, dass also wahrscheinlich di
selben als die Muttersubstanzen, aus welchen der Zucker he
vorgeht, angesehen werden müssen. Diese und ähnlic
wichtige Fragen hoffe ich bald auf Grund weiterer bereits
Angriff genommener Versuche eingehend erörtern und mit d
analytischen Daten belegen zu können.

Ueber die Bildung von

Dr. Ju

In meiner Arbeit: über
in Gerbsäure, dies. Journ. 10
aus, dass gleichzeitig eine t
bei Oxydation der Gallussä
finde. Fortgesetzte Versuch
säure anbetrifft, ich einer
haben meine Ansicht in ein
dass ich jedoch auch hier
genommener Gallussäure sc
um nach Reinigung die Id
säure durch die Elementar A
legung des Grundes über
Auftreten dieser genannten
sagen, dass der Weg zur
durch die Anwendung der
des Silbers oder Quecksilbe
Ellagsäure ja selbst sich ni
der beiden genannten Oxyde
such vollständig unterstützte
dirte Ellagsäure beim Sied
Silberoxyd behandelte, den
unter Dunklung des Silbero
lung eine gelbliche Lösung
nebst dem Antheile des üb
theilt war, dass es selbst b
nicht gelang, durch Filtrati
Antheile des Metalls und Ox
sung im Wasserbade verdam
90 p.C. Weingeist extrahirt
Lösung, welche beim Verda
gummiartigen Rückstand hi
fällte. Da es mir bei dem h

stanz ergab folgende der
entsprechende Resultate:

Genommen Substanz =
Gefunden Kohlensäure =
C =
p.C. =

Die Menge der auf die
jedoch nur sehr gering g
mene Menge der Gallussäu
ren, so dass man auf diese
erhitzen müsste, um den g
Umwandlung in Ellagsäur
Resultat und eine grössere
wässerige Mischung beider
im Wasserbade zur Trockn
stand fein zerrieben im Lu
Stunden erhitzt wurde. Ma
lich gefärbte dem zerrieben
Wasser übergossen, zusam
hellgelben in Wasser unlös
Beschaffenheit hinterlässt,
tration nicht zu trennen, d
abläuft und ausserdem nie
dirte Ellagsäure. Die tr
Folge mit 90 prctg. Wein
Menge ein hellgelber, a
Schleim blieb, während d
lich gefärbt ablief. Nachd
erschöpft war, wurde er
lichtgelbes leicht zerreiblic
nach der Methode von W
lösen in verdünntem Aetzk
Kohlensäure, Umkrystallisi
Zersetzen der heissen Auflö
mit Wasser und Weingeis
zogen wurde. Die Sublim
Verhalten während der a
Zweifel aufkommen, dass

Masse; wird das Erhitzen bis zu diesem Temperaturgrade zwischen zwei Uhrgläsern ausgeführt, so bildet sich ein aus zarten Nadeln bestehendes Sublimat, die essigsaures Eisenoxyd blau färben und unter dem Mikroskope die früher angeführten Formen zeigen. Die bei 100° C. getrocknete Masse löst sich sehr leicht in kaltem Wasser, während die wasserhaltigen Krystalle schwer löslich sind. Die Analyse der [illegible] Umkrystallisation gereinigten und bei 120° C. [...]bstanz führte zu folgendem Ergebniss:

	I.		II.	
[...]en Substanz	0,3656 Grm.		0,2529 Grm.	
Kohlensäure	0,7032	„	0,4845	„
C	0,1918	„	0,13213	„
p.C.	52,433		52,248	
Wasser	0,1268	„	0,1030	„
H	0,01409	„	0,01144	„
p.C.	3,852	„	4,525	„

	I.	II.
C	52,433	52,248
H	3,852	4,525
O	43,715	43,227
	100,000	100,000

[...]alysen ergaben den Wasserstoff in p.C. = 4,48, [...]. Will man dieser Zusammensetzung II in [...]sdruck geben, so würde die Formel:

$$C_{16}H_8O_{10}$$

[...] anschliessen, wie sich ergiebt:

C_{16}	96	52,174
H_8	8	4,347
O_{10}	80	43,479
	184	100,000

[...] der Ellagsäure die Formel $C_{28}H_6O_{16}$, so wäre [...]üure $C_{28}H_{12}O_{20}$ oder

$$C_{28}H_6O_{16},4HO,$$

[...]llussäure durch Oxydation von 2H und Aus[...] Ellagsäure sich bildete.

[...]ure ist bekanntlich ein nie fehlender Bestand[...]s und dürfte nach Mittheilung dieser Resul[...]weifel mehr bestehen, dass sie aus der Gallus[...]ins entstanden ist. Man findet sie auch in

nicht unerheblicher Meng
Wasser erschöpften Rücks
derselben mit verdünnter
von Pectinsäure begleitet,
oft verzögert und erschw
gerbsäurehaltenden Lösun
wird durch Säuren, wie
ihrem Lösungsmittel aus
den. Aus diesem Grund
Salzsäure vereinigten und
die Ellagsäure ist nicht
sie kann auch aus dem ka
rinde in geringer Menge
eine so kalt bereitete Infu
sig warmen Orte stehen,
bung und Entwicklung
sich jedoch nach Verlauf
gelblich weisses Sediment
Ellagsäure besteht. Heis
kommen nicht in Gährun
das Gährung erregende F
diesem Grunde auch kein
sich beim Stehen an de
Ob die Ellagsäure in die
oder hier nur als Educt a
dem kalten Auszuge ent
zersetzt wird, der ihr als
ich zur Zeit noch nicht zu
der Gerber oder der schl
der Methode der sauren G
lohgaren Felle überkleide
ren von mir, in Gemeinsch
Herrn Friedr. Wendli
vorzugsweise Ellagsäure.
sich bei der süssen Gerb
Grund nur in dem Nicht
Auslaug-Temperatur hier
erwähnten kalt und heiss

bekannte, mächtige
tigkeit besitze. Ic
Tannwald in Böhm
scheidung bringen s
deutige.

Ein Quantum
schälter Seide wur
sammen und unter
Raume gelegen hatt
getrockneter Luft s
lichkeit der Wied
wogen.

Die I
die e

Nach längeren
an feuchter Luft w

Die Rohseide
die entschält

Durch die En
denleims, verliert
skopischen Eigens
dieses und mit ih
diese Eigenschaft k

2

Die Untersuch
bezeichneten Zinns
wegen zweifelhafte
geben war, erwies

Zinnch
Schwe
Wasse

Das Ansehen
zweierlei durch das

3) Zur quantitativen Bestimmung un Fettes in Seifen.

ird von Gottlieb*) die Unlöslichkei
hen Erden in Aether empfohlen. Er
n nur annähernde Resultate liefernde
lsauren Salze der alkalischen Erden
nlöslich sind, wenn das auch bei stea
Salzen dieser Basen der Fall ist. Das
umständlich, da durch Fällung eine
öslichen Salzen von Kalkerde oder E
und Trocknen zuerst das Präparat da
aus dem man das freie Neutralfett aus

Herr Perutz aus Teplitz unterna
tung einige Versuche über die Löslich
Natronseife in *Benzol* und *Petroleumna*
der Natronseife in diesen flüssigen Oe
man sich dieser Mittel mit Vortheil zu
bedienen kann. Man hat nur Sorge
Seife durch Trocknen bei 100° den gr
sers verloren hat, ehe man sie in die
muss 2) sich die beiden Producte, wie
men, umdestilliren und vom Benzol v
naphta nur den Theil verwenden, wel
übergeht. Letzteres darum, dass be
dampfen auf dem Wasserbad nicht e
flüchtigen Oele zurückbleiben, die ers
turen sieden und beim Abwägen sich
Fette summiren.

Wie gering die Löslichkeit der S
keiten ist, geht aus dem Folgenden he

11,3 Grm. Marseiller Seife wurden
sorge, dass das Verdampfte verdichtet
laufen musste, längere Zeit gekocht.
triren und Abdampfen des Benzols 0,1
rück. Die Asche dieses zurückgebl
0,002 Grm., was nahezu 0,015 Seife en

*) Polizeilich-chemische Skizzen, 1853.

der Seife somit 1,3 pro
gegangen, das übrige Gelö

Von einer aus Oelsäu
selbst dargestellten Seife v
naphta gekocht.

Es zeigte sich darin g
jeden Aschengehalt.

Etwas mehr gelöst w
Grm. Seife 0,02 Grm. = 0,2
0,001 Grm.

Eine ebenfalls selbstg
säure und Natron, ähnlich
Grm. derselben gab 0,003
alle Asche.

4) Notiz zur K

Zweifelnd, dass der k
reines Curcumagelb beschr
Zusammensetzung habe, ü
technisch-chemischen Labo
lytechnikums, den Herrn
und Herrn Daube von Alt
gen. Es hat sich bei der
Einiges ergeben, was zur
beitragen kann. Ich theil
auch noch nach manche
nisse mit.

Bei den ersten Versuc
Methode, die der von Vo
zeigten alle Präparate eine
rischen Geruch.

Es wurde desshalb
reinen Materials damit beg
Kochen mit Wasser in ei
tigen Körper, der ihr den
freien. Auf den Boden de

*) Ann. d. Chem. u. Phar

der schon bei 130° C. üb
Kümmelöls geht ebenfal
über. Ein kleiner Theil
analysirten zurückgeblie
centischen Gehaltes an W
maliger Rectification rei
Annahme, das untersuc
näher zu begründen, di
weingeistige Lösung von
den. Das Carvol gibt m
eine krystallinische Mas
noch zu Gebote stehend
selben Lösung zusammen
lichen, starren, krystallin

Der Geruch des Cu
cumol zu nennen — ist g
entfernte Aehnlichkeit m
selbe wenig gemein mit

Nach dem Pressen
wurde es mit kochendem
Extract, nach der Filtr
eine braune Masse, die,
orangerothe Farbesubsta
lung des Curcumagelb is
gene. Durch Lösen des
Lösung in Alkohol, Fäll
theilen des Niederschla
Strom Hydrothiongas, F
Aether erhielt Vogel d
min hält.

Er beschreibt ihn al
ätherischen und fetten
bei 40° C. *schmelzend*.

Bei Einhaltung de
Unterschiede jedoch, da
geistiger Bleizucker-, zu
men wurden, ergaben si
verschieden waren. Di

ehr orangefarben. Während die letzten Fäll
m Oele ähnlichen Geruch zeigten, waren die erst

Die Niederschläge wurden sämmtlich mit S
rstoff zerlegt, und der auf dem Schwefelblei niede
rbstoff ausgezogen.

Während der Rückstand des Auszuges der
llung rein gelb war, waren der 4te und 5te
lle waren harte und spröde Körper. Der erste
i 97°, der zweite bei 95°, der dritte bei 89°, d
°, der fünfte bei 48° C.

Es wurden die drei ersten nochmals gelöst
ng auf die beschriebene Art nochmals zu meh
ngen benutzt. Diese zerlegt, lieferten nun Fa
n ebenfalls verschiedenem Schmelzpunkt. D
r ersten Fällung schmolz bei 100° C. Bei
rstellung des Farbstoffes wurde ein Körper au
leiniederschlag erhalten, der erst bei 120° C. sch
örper wurde analysirt und mit folgendem Resu

	I.	II.	Mittel
C	69,095	69,04	69,07
H	6,330	6,56	6,40
O	—	—	24,53

Obschon keinerlei Garantie vorliegt, dass d
in sei, geht doch aus der Untersuchung herv
Weg der Reindarstellung des Curcumins, den V
chlug, unzureichend ist. Einige der aus spät
chlägen abgeschiedenen Körper von niedriger
unkt ergaben grösseren Kohlenstoff- und Wass
Vogel's Curcumagelb enthält 68,6 Kohlenstoff
erstoff, stimmt also auch aus dem Grunde de
etzung nicht mit dem Obigen überein.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass man
wiederholte, partielle Fällungen zu einer Subst
önne, die constante und charakteristische Eige
Die Herren Daube und Suida mussten auf dies
Ablaufens ihres hiesigen Aufenthaltes, verzichte

5) Ein

aus dem Westen Afrika's
kommend, wurde mir vo
St. Gallen mit der Notiz
von den Bewohnern des
färben benutzt und zugl
untersuchen, woraus sie
wendung sie etwa in der
ser Körper bestand aus
Orange, die äusserlich br
durch Zusammenkneten z
zentheile geformt worde
hat auffallende Aehnlich
Thee's. Vergebens such
büchern der Waarenkun

Wasser und Weingei
Natronlauge wurde eine
halten, die in offenen Sch
Pulver absetzte, das sich
einer einigermassen zuv
an reinem Indigotin, h
bedurft.

6) Braun

wurde wegen eines gros
suchung dem I. Assisten
Herrn Tuchschmid, üb

Die Analyse ergab:

Fe_2O
BaO
Mn_2O
MnO_2
HO .
In H

Der durch Titriranal
Sauerstoff wurde zu 12,4
wurde das Verhältniss v

gewöhnlicher Weise bestimmten Gesammtgehalte an Ma
berechnet.

Der Verlust an Feuchtigkeit wurde durch Trockne
110° C. bestimmt. Die nicht unbedeutende Differenz 10
97,78 muss aus unvollkommener Entwässerung, vielleich
Gegenwart von Mn_2O_3,HO, erklärt werden.

An Wasser, auch kochendes, gibt dieser Braunstein n
ab. Wird derselbe gepulvert und *geglüht* und dann mi
chendem Wasser behandelt, so zeigt dasselbe stark *alka*
Reaction. Diese Beobachtung hat insofern Bedeutung, al
einigen Aufschluss gibt über die Rolle, die das BaO in
Mineral einnimmt. Es scheint dasselbe an MnO_2 gebu
und mit der Zerstörung von MnO_2 frei zu werden.

---

7) Ueber einige neue Eigenschaften des Paraffins und
Paraffinbäder.

Veranlassung zu dieser Untersuchung gab die früh
gehörte Klage, dass das Paraffin sich nicht an der Stelle
Oeles zu Oelbädern gebrauchen lasse, weil es nach k
Zeit gänzlich denaturire, d. h. in eine Substanz umgewa
werde, die bräunlich, weich aber bei den zu erzielenden
peraturen nicht mehr flüssig sei u. s. w. Ich habe zu de
beit, die ich zusammen mit meinem I. Assistenten,
Tuchschmid, ausführte, Paraffin von Weissenfels, von
ich überzeugt war, dass es keinerlei Zusätze enthielt, gebr
und wir haben uns zuerst zu der Untersuchung des erwä
Umwandlungsproductes und einiger mit dessen Bildun
sammenhängenden Fragen gewendet.

Das genannte Paraffin hat einen Schmelzpunkt vo
C. Seine Elementarzusammensetzung habe ich früher g
den, zu 85,61 p.C. Kohlenstoff und 14,69 p.C. Wasserstof
durch die Uebereinstimmung mit den verschiedenen
lichen und künstlichen Paraffinen festgestellt ist.

Um zuerst die angeführte Veränderung durch Hit
constatiren, wurden etwa 10 Grm. desselben in einem Res
cylinder etwa 8 Tage lang auf 150° C. erhitzt. Die a
wasserhelle Flüssigkeit wurde allmählich braun, vermi

sich und es blieb zule
per. Beim Erwärmer
flachen Schaale und I
tur, erfolgte die Ver
Paraffin erst bei eine
kam, war bei dieser
starke Verdampfung z
betrug nur etwa die
Paraffins. Die braun
zuletzt mit absolutem
ab, das, aus dem Alko
den, sich als unverä
sich weder in Alkohol
wenig in kochenden, s
Dieser Körper ist dunk
wird bei 100° C. gel
Erwärmung nicht in e
analyse ergab:

I. von 0,3729 Grm.
II. „ 0,383 „

Diess beträgt:

C
H
O

Eine Formel für
Hand keinen Sinn; g
stehung durch Sauerst

Dass der Luftber
Bildung der braunen
zwei andere Versuche

Paraffin in einer
hindurch auf 150 —
Paraffin aus einer nic
liess nur wenig bräu
deutender fiel derselbe
Kohlensäure.

Für die Frage

Es war in:

	I.	II.
M =	14,358 Grm.	11,875
A =	154 „	153
t =	53° C.	64
T =	133° C.	166,5
t' =	60° C.	69

Nach der Gleichung $S = \frac{A}{M}$

wurde erhalten in:

I. 0,709
II. 0,661 } Mitt
III. 0,679

Die specifische Wärme des I
ziemlich hoch. Es muss ihm dies
bunden mit dem hohen Siedepu
gleichmässigen Erhaltung von T
und etwa 250° C., welche bei ch
fach nöthig sind, vollkommen vin

Die Constitutionsfrage des P
Chemikern als eine Art *Noli me*
Hinsichtlich der Elementarzusamm
man sich ziemlich allgemein dal
sie = C_nH_{2n} sei. Wenigstens s
denken gegen diese Formel und
Paraffine vielleicht Körper von
C_nH_{2n+2} nicht Eingang gefunden

Dass das Paraffin aus einem
wasserstoffe von der Formel C_nH_{2n}
dadurch wahrscheinlich zu mache
von Glasgow, das bei 55° C. schn
und einer fractionirten Krystallis
zeigte, dass die verschiedenen P
alkoholischen Lösung ausschiede
setzung aber verschiedene Schm
45—58° C. auseinander lagen.

Die Erscheinung, dass das

*) Dies. Journ. 72, 379.

**) Dies. Journ. 68, 60.

'heers aus Braunkol
ehmen, wobei höh
Jmdestilliren. Und
nnern, durch welcl
ebildet werden, ka
.ener Kohlenwasser
rüher zeigte, das l
renigstens (Boghead

Die Berthelot
alten einiger gasf
es Acetylens C_2H_2
Vandelbarkeit der
toffe in höheren Te
cheinend widerspru
vie sehr sie eingehe
änglich in die Auge
Berthelot'schen un
greift. Ersterer erh
lurch Erhitzen flüss
Benzol einen festen
este, bei 57° C. sch
erstoffe, die schon
Andeutung dieser en
ch denke, nichts a
Körper, die Brodi
EH angehören, als
uchten.

Ich unterlasse
hrer Entwirrung h
nich auf eine Hinde
Vorkommen von P
chmelzen und daru
ungsmittel, in dere
b nicht vielleicht
kann durch zweck
Theermachen?

*) Compt. rend. t.

R. Wagner*) in Wü
tiver Weise und in ganz an
aus. Seine Worte sind:

„Es giebt im Pflanze
nämlich eine *pathologische* u

„a) Die *pathologische*
nannt, ist mit Sicherheit n
Species Quercus und Rhus
den in Folge des Stichs d
bildenden Galläpfeln an de
von *Quercus infectoria*, *Q. ce*
den unter dem Namen de
kannten, aus dem Safte d
Fruchtbecher, wie man früh
anlassung einer Cynipsart
in den chinesischen und
durch Blattläuse *(Aphis)*
javanica und *Rh. semialata*,
Gerbsäure in *anderen Rhus*
schen Thee sich finde, *beruh*
Irrthum.

„Diese pathologische
sirt, a) dass sie durch di
sowie durch Gährung und
tungsproduct Gallussäure
der Spaltung durch Wass
Körper, wahrscheinlich Gly
tung weiter zersetzt als Al
säure, Propionsäure, Butte
tritt. Das Mengenverhältni
ist noch nicht festgestellt.
Gerbsäuren, welche Pyroga
mag. c) Sie fällt Leim v
sung, *ist aber nicht geeignet*,
der Fäulniss widerstehendes L

„b) *Die andere Art der*

*) Dies. Journ. 99, 294.

liejenige, die in d
entlich in der Ei
. Bablab, der Valo
von *Rhus typhina*
athologischen Ge
e durch Gährung
sich nicht spaltet (
s Verhalten), *als Z*
trocknen Destillatio
)hensäure (Brenze
m in Leder (in te

Bähr aus Frankf
äuren des Sumach
sung der angeführt

ırz zusammengefas
tract sicilianischen
Wärme behandel
Baryt entfernt, da
selbst überlassen.
te süsslich und zu
Krystallinisches
etzen der Lösung
erschlag, der nac
r vertheilt, durch
setzt wurde. Die
lblei abfiltrirte F
ich concentrirt wa
aunes Krystallcong
Weingeist aufgelöst
filtrirt. Aus dem
n viel hellere nur
Reactionen der G
g dieses Körpers e

	II.	Mittel
3	48,67	48,45
4	4,10	3,92

Wenn wegen der unvol
Analysen nicht mit grö
passen, so geben sie
vollste Gewissheit übe
Gallussäure.

Durch Sublimatio
Pyrogallussäure erhalte

2) Weil die Ausbe
ankam, die Bildung de
eine neue Partie Suma
Extract scharf getrock
Portionen in einem Ko
worfen. Die condensi
spiessige und blättrige
halse stets eine klein
das beim Sammeln der
färbte. Es konnte die
Fliesspapier nicht gan
würde das leicht errei
wurde aus Besorgniss

Die Säure, sowol
Gallussäure sublimirt
200° C. (Das Brenzca
bis 200° C.) Die conc
getröpfelt gab eine
(Brenzcatechin färbt di
wurde die grüne für d
bung nicht erhalten.
eine schöne blaue Färb
wurden schwarzblau (
von weinsaurem Antin
Niederschlag (Brenzca

Die Elementarana

I. von 0,5815 Grm.
Grm. $H_2\Theta$.

II. von 0,2735 Grm
Grm. $H_2\Theta$.

derbolt eine auffallend s
sauren Dämpfen zu beob
mung der NO_5 durch U
sehr niedrigen Resultaten
dass sich gegen die Anw
im vorliegenden Falle w
heben mussten. Ueberd
court's, wie nach Siev
grösster Sorgfalt ausgef
deutende Differenzen, w
bei der Anwesenheit me
Stoffe nicht anwendbar e
fenden Wässer mittelst J
Anwesenheit von NO_5 er
mung des letzteren aber
nischer Substanzen nich
Ermittlung des Gesamm
folgend beschriebene Wei
Uebereinstimmung der F
grössere Mengen dieser S
wähnten Methoden erhal

2 Liter KO wurden
KO,Mn_2O_7 bis zur blei
100 C.C. eingedampft, in
langhalsigen Kochkolben
ser in letzterm auf ca. 25
Operation das meist un
genügt ein kleiner Zus
BaO,SO_3.

---

*) Durch den Zusatz vo
geglühtem BaO,CO_2 oder B
der nachfolgenden Destillati
das meist unvermeidliche
Sämmtliche Destillationen b
demselben dünnwandigen K
Unfall, Ueberspritzen oder Z
ausgeführt. Es dürfte sona
chenden Fällen zur Vermeid
len sein.

vurde, im Falle dieses nöthig, noc
s zur lebhaften Rothfärbung und so
zugesetzt und bei mässiger Siede
ährend das die Destillationsproduct
dem Boden eines runden Kolben
n HO suspendirter BaO,CO_2 vorge
ge wurde durch Einstellen in kalte
estillation so länge fortgesetzt, bi
er Nebel das Uebergehen von SO
Unterbrechen der Destillation mus
o weit zurückgezogen werden, das
re das Destillat nicht mehr berührt
ten und Absetzenlassen, welches i
$),SO_3$ oft 6 — 8 Stunden dauerte
ebenen BaO,CO_2 und BaO,SO_3 ab
t, ergiebt die dem NO_5 und Chlor
echende Menge BaO,SO_3, aus wel
er dem bereits ermittelten Chlor
ge desselben Salzes die gesucht
durch den Zusatz von KO,Mn_2O
organischen Stoffe auch die Ueber
ewirkt wird, so entsprach das Re
der beiden Säuren, wobei natürlicl
kam. Da nach Wöhler beim Be
$Mn_2O_7NO_5$ gebildet wird, so könnt
der Methode beeinträchtigt werde
Grösse des Einflusses dieser Reac
r Wasser, bei welchem die quanti
ich starke NH_3-Reaction zeigte, i
s das Eindampfen desselben ohn
zwar zuletzt in einem Kolben durcl
reiner Kalilauge bewirkt wurde
Flüssigkeit mit Chamäleon versetz
, ergab nur so geringe Differenze
ichtsmassregeln erhaltene Resulta
en gegen diese Methode abzuleite
Belege für die Zuverlässigkeit de
gsmethode zu gewinnen, wurde i

einer wässerigen Lösung vo
der Gehalt von beiden Sa
abgemessenen Menge ders
der Lösung ergaben bei 3

	1,7211
	1,7196
	1,7190
Zusammen	5,1597

Nach dem Destilliren
resultirte bei 5 Versuchen

	1,7302 Gr
	1,7393 „
	1,7378 „
	1,7387 „
Zusammen	8,6758 Gr

und würde, da 1 BaO,SO_3
die Bestimmung beider zu
ausfallen, welche Erschei
klärung finden dürfte, d
BaCl und BaO und NO_5 lei
weitere Ermittlungen vorb

Ob nun der hier in Br
hohe Gehalt an salpetersa
diglich in den allerdings a
suchen ist, oder ob hie
methode einigen Antheil h
jedenfalls aber bestätigt
ausgesprochene Ansicht,
wasser meist viel bedeute
und die daraus hervorgeh
men der organischen Subst
des Gesammtrückstandes

Mein zweiter Assisten
Aufforderung die nachfol
Fuchs'schen Methode aus.

Ein Gramm getrockn
einem Liter destillirten Wa

stimmung voraus, die für se
wird; 2) macht sie Rubigste
auf dem Filter, Auswasche
während die andere Methode

—

9) Ueber die colorimetrische

Das zu qualitativen Na
Ammoniumsalzen ganz unsc
würdig scharfe Nessler'sc
zu quantitativen Ermittlung
liess die Zweckmässigkeit u
Methode durch Herrn Glad
sigen techn.-chem. Laborato
sem Ende Lösungen von sch
von Salmiak hergestellt, die
0,0001 Ammoniak enthielten
Mengen zu 100 C.C. destill
sich, dass noch Unterschied
unterschieden werden konnte
in einigen Fällen von Nut
werthlos, gerade in den Fäl
thode der Ammoniak- und
wünschenswerth wäre, — be
Hier aber tritt störend der i
gehalt des Wassers ein. Di
derfallen des Kalkes entste
Wirkungen des Nessler'sc
verbindungen eines solchen V
bekannten reinen Ammoni
unmöglich. Sobald man di
abfiltriren und auswaschen r
lich viel an Brauchbarkeit.

*) Zeitschrift für Chemie. N

—

II. 10 C.C. Salpeterlösu
nach Gladisz 0,0
wandten Salpeters.
nach Balo 0,0182 Grn
Salpeters.
III. 10 C.C. Salpeterlösu
nach Gladisz 0,01
IV. 5 C.C. Salpeterlösun
nach 48stündigem
Chlorplatin und C
derschlag.

Man sieht hieraus, d
höhen lässt durch Vermeh
Nicht dass es in den Mi
Reagens an diesem gefeh
stein zu verwandeln. De
Weinstein in Wasser und in
ist, als in doppelweinsauren
peratur gesättigte Weins
fand, alsbald einen Ni
sättigten Lösung des do
setzt wird.

Wenn man nach Obi
ständig zu fällen, als es
mungen nöthig erscheint,
keit, — die, in dem We
Natronbitartrat zu entfer
stimmen. Welches hiezu
teren Versuchen vorbehal

1) Ueber das angeblich
die durch Centralluftheiz
über das Maass des Lu

Es kommt selten v
heizungen sprechen hört,
wurf vernimmt, der Auf
Räumen sei ungesund, we

izungsappa

Die nach
ungen un

theilungen
u der Kr
Ventilation
3. in Berlin
Kranken.
Räumen
ebracht w
Kranken, d
en Quelle
zugeführt
gung nach
eben wer
spannt is
—3 Bette
uf, die Ab
undenen
zunehme
aufhörlic
Inhalt,
chlaufen,

en 9 Vers
die sich
h kräftig
durch Er
dennoch
in der
smittel -
n Versuc
Dersel
Verhält
n mit d

Aerzten n

morphie des Kali
idiums . . . .
anatin, ein eigen
n . . . . . .
. . . .
alt des Gichtstaubs
uchs in Nürnberg

Kohlenstoffgehalts i
. . . .
. . . .
r Thone . . . .
Verwendung des Kry

es Heft.

agen über die Galle
bum, M. D.
oder Cholephäin . .
orin oder Biliverdin .
nole. Von L. Dusar
s Diäthyltoluen. Von I
. . . .
vate der Gallussäure.
. . . .
r Zinnsäure. Von Mus
Elementaranalyse sticks
t Calberla . . . .
n Bernsteinsäure aus Chlo
npson . . . . . .
r Isomerie. Von A. Op
n des Valerylen. Von E
des Methyl-Allyls . .
Chlorkalks. Von J. Koll
nsetzung des Wasserstoffh
ann . . . .

Seite
ıuren und salpetersauren
. . . . 349
Von Carl Heintzel . . 354
s Wassers der Schwefelquelle
on Prof. Dr. Buchner . . 360
ng der Bildung von Schwefel-
r mit arseniger Säure Vergif-
chner 366
ı übermangansauren Kalis auf
e Substanzen 369
ologe: Acetosalicylhydrür . 371
mmlinge: Benzylsalicylhydrür
. . . . 375
hloranils 378

r 381
aleriansäuren 382
ins in verdünnter Salzsäure . . 384

ıtes Heft.

eile der Blätter der Rosskastanie.
ochleder 385
Aesculetin. Von Dr. Friedrich
. . . . 388
r Rosskastanienfrüchte. Von Dr.
der 392
tin. Von Dr. Friedrich Roch-
. . . . 397
s der Gallen- und Harnpigmente.
. . . . 401
n der Glyoxylsäure 406
Derivate des Thiosinnamins. Von
aly in Olmütz 409

stoff auf Benzoglyko
galle . . . . . .
aus dem Aethylidencl
se . . . .
e . . . .
rechender Kohlenwass
oves bei Nachod in Bö
. . . .

I.

der

Von

.er ii

osich
ger K
Co
d bei
re od
t, da
nges
ger
ztere
les
n K
eiser
r au
wer
en M
tige
bene
bes
weit
lurch
Sma
sität
zerle

llubg
s der

n an die Seite gestellt w
old (III) mehr einer F
r Ergänzung, ähnelte.
plementärfarbe anzuwe
ng VII, 5), theils Kupfer
Kobaltsulfat (Lösung II,
ls Kaliumbichromat (Lö
g III). Zur näheren
Sonne an dem betreffe
'e letztgenannte Lösung
tehenden blauen *neuere*

wendung directen Som
gel des Chromometers
reichung passender He
chnete Säule der bla
elbe Lösung (des Eise
lösung, neutralisirt w
sspiegel mit einem d
llte wiederum die ge
tralisationspunkt ein.
gaben den Einfluss d
ger getrübt durch di
den die in umstehe
achtungen gemacht.

---

mensetzung waren

ziemlich neutral, ent
räquivalent mit 1,7 >

uchten Nitratlösungen
rbenqualität, aber eine
Grade, je concentrirter
von Kupferphosphat in
starksaure Nitratlösun
g eine ähnliche Farbe

e	Ergänzendes Kobalt-sulfat II, b	G
	mbichromat als gel	
	5,90 Mm.	34
	5,31 „	34
		34
	6,06 „	32
	5,90 „	32
	5,06 „	31
	5,31 „	31

msulfat VII, 5,
lfat und 0,064

tark schwefels

II, stark essiga
enoxyd.
nat I, d, schw
At. *) Chromat

Ergänzungsfa
calibrirten C
obaltlösung a
enrestes einfl
Chromometri
n der Umstän
suchen der F
orden, welch
gewordenen I
Einstellungen
. c).

kt, dass die vo
itätsschwächun
mit meinen Me

abgeleitete Gleichung 5 der dir
hen.

der Metallspiegel I, II und III st
ls bleiben die Werthe von S, C u
en unverändert; nicht so die Höh
d Chromatlösungen. Die Wirku
l auf das Sonnenlicht lässt sich
ch

$)_3 + 3\bar{A}) \pm y(CoO + SO_3)$
$+ 2CrO_3) \pm y(CoO + SO_3)$.

er Grösse y entbehren die vorlie
gegebenen Gründen der nöthigen S
nerhalb sehr niederer Intensität
o uns desshalb auf Ermittelun
chiedenen Metallspiegel.

den Differenzen der mit Spiegelu
tellten Beobachtungen die Wirku

74 Mm.	Kaliumbichromatlösung II,d oder	0,714 Mm.	Ferridacetat.
76 „		0,674 „	
?		0,39 „	

ridacetat abgeleitet als Mittel vo

hältniss des reinen Golds I in der
h den Beobachtungen mit

t = 0,714 : 0,674 = 1 : 0,94
= 2,74 : 1,76 = 1 : 0,64
mnach im Mittel = 1 : 0,79;

I und der Kupfergoldlegirung II
t = 0,71 : 0,39 = 1 : 0,55.

finden wir die Intensität der Le
reinen Golds. Bei der Legiru
an zunächst an eine mechanisc
Golds mit dem farblosen Sil
he Verdünnung würde einer c
im Verhältniss von 1,00 : 0,
gut mit dem durch Bichron
ereinstimmen. Die grünliche

legirung kann recht wohl als Folge rein mecha-
ünnung aufgefasst werden, da fast alle gelben
zunehmender Verdünnung für das unbewaffnete
her werden.

nsität der Kupferlegirung III beträgt nur 0,5
einen Golds. Es scheint hieraus hervorzugehe
wenigstens in der Legirung mit Gold), dem Go
bedeutend nachsteht und in der That hat d
en bleigrauen Schimmer.

indessen auf diese Verhältnisse keinen gros
die zur chromatischen Messung gelangte Met
en kleinen Bruchtheil des zerlegten Sonnenli
d somit alle Beobachtungsfehler (nicht nur
Neutralisation, sondern auch die, welche
nheit der nicht ganz ebenen Oberfläche und
nstanten Reflexionswinkel der Metallspiege
deutend multiplicirt auf den Chromatismu
etallspiegel fallen.

mit farblosem Glasspiegel analysirten 34,
ung (Gleichung 4) sind im Mittel durch die S

Golds (I) und Grüngolds (II) nur $\frac{2{,}74 + 1}{2}$

etzt worden, d. i. $\frac{66}{1000} = \frac{1}{16}$ des Ganzen.

h verhält es sich mit Anwendung von
man die Menge in Rechnung zieht, welch
benutzte, an sich stark lichtauslöschend
Kupfernitrat (resp. = sulfat) und Kobal
eine passend ammoniakalische Cupramm
prucht wird.

Spiegeln des reinen Golds (I) und Grüngo
ittel $\frac{0{,}714 + 0{,}674}{2} = 0{,}694$ Mm. Ferridac

dem Verhältniss von 0,066 : 1,000 würd
enutzung 11,5 Mm. haben in Anwendung k
der Atomconstante 11,5 × 0,01075 =
ge nach früher mitgetheilten Versuchen

iakalische Cuprammoniuml
complementirt wird. In W
56 eine durch 0,116 Atomco
ne durch 0,114 Atomconsta
ridacetat durch ammoniakal
plementirt worden. Dass
ation abgeleiteten Werthe
cht ganz erreicht werden,
ils Ferridacetat mehr *ganze*
hromat, demnach eine gerin
tralisation durchlässt, theils
iakalische Cuprammoniuml
gegenüber gestellt gewesen i
und stärker ammoniakalis
des rötheren Ferridacetat
niumsulfat VII, 3 (vergl.

fte hinreichend bewiesen
n-" und „Rothgold" bei Re
nen verhältnissmässig nur s
trahlen absorbirt und zwa
erstreute Wolkenlicht dav
ern höchst wahrscheinlich
immelraums zur Neutralis

nebenbei der Schluss nicht
in die Metalloberfläche nich
rstreute Wolkenlicht — sov
d Silbers im durchfallen
tigkeit der Metallsubstan
cher Oberflächenvertheilu
ie der reinen Metalloberfl
onnenlicht gern verzichte
en und glasigen Oberfl
ird es viele geben, bei
xes mit der Intensität
danach von gleich nuan
pern unterscheidbar we

ntersuchung blauer Farben kann man sich recht wohl eine
uten Petroleumlampe bedienen.

Vorbeschriebene Versuche habe ich trotz ihrer vorläufig
latur mittheilen zu müssen geglaubt, weil ich fürchte, sob
icht an ihre Fortsetzung gehen zu können.

II.

Ueber eine fluorescirende Substanz aus dem K holze (Fortsetzung) und über Fluorescenzanalys

Der naturforschenden Gesellschaft in Basel in ihrer Sitzung vom 11. März mitgetheilt

von

Dr. Friedrich Goppelsröder.

1) In diesem Journale Band 101, 408 habe ich lung gemacht über eine äusserst intensiv grün fluores Flüssigkeit, welche durch Auflösen des gelben Kubah erdelacks in Alkohol unter Zusatz von Salzsäure od Vermischen der alkoholischen, ätherischen oder w Auszüge des Kubaholzes mit einem Thonerdesalze g werden kann. Indem ich eine Reihe neuer Thatsa zufüge verweise ich auf jene erste Mittheilung.

Vor allem musste ich die Frage entscheiden: Bestandtheile des Kubaholzes die Eigenschaft zuko Zusammenkommen mit Thonerdesalzen zu fluoresc Ich stellte daher die beiden Hauptbestandtheile d holzes, das Morin und das Maclurin (die Moringer möglichst reinem Zustande dar, wozu ich mich der sivetz und Pfaundler (siehe dies. Journ. Band 9 beschriebenen Methode bediente. Geraspeltes Kub der Farbholzextractfabrik des Herrn R. Geisy in Ba zu wiederholten Malen mit destillirtem Wasser au die filtrirten Auszüge wurden so stark eingedampft Gewicht etwa halb so viel wie dasjenige des an Kubaholzes betrug; der nach mehrtägigem Stehen gelbe Absatz wurde zuerst mit kaltem Wasser gew

gekocht. Das hierbei zurückgebliebene
: mit Wasser, welches etwas Salzsäure
ng der neben Morin vorhandenen Kalk-
Der auf ein Filter gebrachte, aus un-
de, Rückstand wurde mit kaltem Wasser
ssem Alkohol gelöst. Nach Zusatz von
Bildung von Morinbleioxyd wurde durch
nte Flüssigkeit Schwefelwasserstoffgas
alkoholische Lösung des Morins war
gefärbt. Aus der Lösung krystallisir-
gefärbte Morinkrystalle. Das Maclurin
ben Morin abfiltrirten Flüssigkeit ge-
edeutend concentrirt wurde, schied sich
n Theil des Maclurins aus. Durch Lö-
Zusatz von Essigsäure und von mög-
ung, dann durch Durchleiten von Schwe-
. die warme Flüssigkeit wurde der
bten Unreinigkeiten mit dem nieder-
us der Lösung des Maclurins entfernt.
reits bekannten Eigenschaften des Mo-
: Maclurins verweise ich auf die Ar-
d Wagner, von Hlasiwetz und
mpfindlichste der bis jetzt bekannten
rnte ich diejenige schätzen, welche
rung in Isomorin und weiter noch in
irkung des nascirenden Wasserstoffs
st, löst man entweder Morin in ätz-
nd fügt Natriumamalgam hinzu, wo-
lgam mit der Flüssigkeit in nächster
goblaue, und da, wo sich diese blaue
n gelben mischt, eine grüne Färbung
st das Amalgam auf eine alkoholische
e Morinlösung einwirken, wodurch
les Amalgams die saure Flüssigkeit
mt, dann nach und nach rothgelb,
wird. Ist die Flüssigkeit gelblich
in Phloroglucin umgewandelt, wird
Wasserstoffs dann schon unterbro-

etzung) und übe

Verdacht schö
nerde enthalte
durch Auflös
reiner Schw
te in der Mo
urch Erhitzen
usatz von Al
ne Fluorescen
Zinkacetat
etwas Blei
scenz als die
Zusatz gar k
erdacetatlös
neine.
bewirkte k
Thonerdeac
nitratlösung
nz; nach Z
säure entst

l und Eis
tz von Alau
uf.
e in wässrig
nherigen Z
scheine.
en Baryt,
k, Chlorca
, Natron-
Kaliums, 1
Fluorescen
smässig g
lie Fluore
erdesalzlö
Thonerdea
genannte

sich geg

veisen Zusatz von Essigsäure entstand keine,
Zusatz von Alaunlösung trotz der Anwesen-
eren Menge von Essigsäure ebenso starke Flu-
hne Anwesenheit dieser Säure. Ebenso be-
e keine Fluorescenz: bei nachherigem Zusatz
g erschien dieselbe nur spurenweise, nach und
h schön und intensiv wie ohne Gegenwart vo

etersäure, Schwefelsäure und Phosphorsäur
Verhalten.
Säure bewirkte keine Fluorescenz; auf Zusat
hien sofort die gewöhnliche.
sung verursachte gelbe Fluorescenz mit grü
Nach Zusatz von Alaun erschien die schö
Lösung des Morins in Boraxlösung fluoresci
he in Natronphosphatlösung schwach.
erstoffsäure in concentrirter wässeriger Lös
ine Fluorescenz; selbst nach Abstumpfung
nicht zum Vorschein, weil durch die Fl
re das Morin zerstört wird.
rwasserstoffsäure bewirkte starke dunkelg
da sie aber etwas Thonerde enthielt, so bin
he der Fluorescenzerregung noch im Ungewi
verursachte keine Fluorescenz; nach Z
ng erschien die Fluorescenz zuerst nur w
h einiger Zeit eben so stark wie ohne Anwe

gsäure verhält sich die Citronensäure. Die
launlösung entstehende Fluorescenz wird
eit von viel Citronensäure erst nach einiger
hne Gegenwart dieser Säure.
re in alkoholischer Lösung bewirkte keine
durch Alaunlösung zum Vorschein komm
wie ohne Gegenwart von Pikrinsäure.
säure, rechte Camphersäure, Harnsäure, Hip
rbolsäure verursachten keine Fluorescenz;
selbe von normaler Stärke und Schönheit
ein.

cirenden Substanz werde ich später Mittheilung machen. Jedenfalls ist dieselbe ein Product der Oxydation. Wird Morinlösung mit Silbernitratlösung erwärmt, so zeigt die vom Silberniederschlage abfiltrirte Flüssigkeit keine Fluorescenz, ist aber dunkler gefärbt. Hiebei bilden sich nicht fluorescirende Producte einer weiter geschrittenen Oxydation.

Ebenso wird das Morin durch Goldchloridlösung in eine gelbe fluorescirende Substanz verwandelt. Die durch Schönbein mittelst übermangansaurem Kali aus wässriger Brasilinlösung erhaltene gelbe fluorescirende Flüssigkeit erhielt ich ebenfalls bei Einwirkung von Goldchlorid auf Brasilinlösung, wie sich dieselbe überhaupt mit Hülfe oxydirender nicht zu heftig wirkender Agentien zu bilden scheint. Auch andere Chromogene aus Farbhölzern werden sich ähnlich wie Brasilin und Morin verhalten.

II. Verhalten des Maclurins.

Die wässerige Lösung des nach der kurz beschriebenen Methode erhaltenen möglichst reinen Maclurins zeigte weder im zerstreuten Tageslichte, noch in der Geissler'schen Röhre, noch in dem durch eine Brennlinse concentrirten Magnesium- oder Sonnenlichte beim Experimentiren in einem dunkeln Raume Fluorescenz; nach Zusatz von etwas Salzsäure und Alaunlösung zeigte sich weder im zerstreuten Tageslichte noch im concentrirten Magnesiumlichte, in der Geissler'schen Röhre hingegen und im concentrirten Sonnenlichte spurenweise Fluorescenz. Nach Zusatz von etwas Morin erschien die sehr schöne grüne Fluorescenz, so dass, wie schon die Versuche mit den Auszügen des Kubaholzes dargethan haben, die Anwesenheit sogar von vielem Maclurin die Fluorescenz durch Spuren von Morin nicht zu verhindern vermag. Die in der Geissler'schen Röhre und im concentrirten Sonnenlichte nach Zusatz von angesäuerter Alaunlösung zur Maclurinlösung beobachtete spurenweise Fluorescenz mag von Spuren von Morin herkommen, welche bei der jetzigen Darstellungsmethode des Maclurins wohl kaum davon abzutrennen sind. Die Trennung beider Körper beruht ja nur auf der ungleichen Löslichkeit derselben in Wasser, auf der ziemlich leichten

Substanz aus deram

r Thonerdelösung in
eht ein gelber Nieder-
on Thonerde mit Mo-
eenz verloren. Wir
igende Essigsäure e
i die Fluorescenz ve

ch gegen Morinlösu

rescenz, aber dunk
von Alaun tritt k
randelt das Morin s
licher Temperatur d

nonerdesalze in eine
lge Oxydation).
aischte Kaliperman
t Morinpulver gesch
ebermangansäure e
ssigkeit war farbl
utralisation dersel
aunlösung entstan
r sofort nach Zu
r Versuche eine
iten Verlösung ge
anganatlösung ge
ung nach einiger Z
im durchscheinen
ten zerstreuten Ta
esiumlichte und i
s das Sonnenlicht

rinlösung mit Silbe
Silber ausgeschied
röthlich braungelb
nden, grünlich bra
Sonnenlicht durch e
sich schön gelbe st
ten dieser neuen g

irenden Substanz werde ich später Mitt
lenfalls ist dieselbe ein Product der O
inlösung mit Silbernitratlösung erwär
Silberniederschlage abfiltrirte Flüssigk
st aber dunkler gefärbt. Hiebei bilde
rende Producte einer weiter geschritten

Ebenso wird das Morin durch Gol
gelbe fluorescirende Substanz verwandelt
bei in mittelst übermangansaurem Kali s
lösung erhaltene gelbe fluorescirende F
ebenfalls bei Einwirkung von Goldchlor
wie sich dieselbe überhaupt mit Hülfe
heftig wirkender Agentien zu bilden s
Chromogene aus Farbhölzern werden si
lin und Morin verhalten.

II. Verhalten des Macl

Die wässerige Lösung des nach de
möglichst reinen M
chte, noch in der
ne Brennlinse con
im Experimentire
nach Zusatz von
sich weder im z
Magnesiumlichte,
im concentrirten
Nach Zusatz von
Fluorescenz, so d
tgen des Kubahol
r von vielem Ma
in nicht zu verbi
öhre und im conc
äuerter Alaunlösu
ise Fluorescenz
elche bei der je
wohl kaum davon
per beruht ja n
in Wasser, auf

öslichkeit des Maclurins und auf der Schwerlöslichkeit de
lorins.

Bei solchen Trennungsmethoden der Körper wird v
iner vollständigen Trennung derselben niemals die Rede se
können; ein Gemenge, das aus Spuren von Morin und sehr v
Maclurin besteht, wird sich in Wasser vollständig auflös
Die Massenwirkungen spielen in der Chemie und so name
ich auch bei allen unseren analytischen Arbeiten eine gr
Rolle und können namentlich bei quantitativen Analysen n
ganz erwogen werden. Aus denselben Gründen kann den
fängern in der Analyse nicht genug anempfohlen werden
Anwendung von Reagens und sonstigen chemisch- oder p
kalisch wirkenden Mitteln hinsichtlich der angewandten
innerhalb der nöthigen Schranke zu bleiben, eine wese
Bedingung für das Gelingen der Arbeit.

Eine weniger sorgfältig gereinigte, etwas Morin
tende, Maclurinlösung, welche längere Zeit bei Gegenw
etwas Essigsäure in Porzellangefässen aufbewahrt
war, also unter Umständen wo sie etwas Thonerde, we
nur Spuren, aufnehmen konnte, zeigte in der Geissl
Röhre schon für sich allein längs dem elektrischen Li
einen grünen Rand, und eine deutliche grüne Fär
oberen Randes der Flüssigkeit. Eine durch Morin u
erde verunreinigte Maclurinlösung zeigt also für s
schon Fluorescenz. In einer solchen nicht genüge
nigten morinhaltigen Maclurinlösung erscheint dan
satz von Alaunlösung eine schon im zerstreuten T
sichtbare schöne Fluorescenz.

3) *Versuche über den Grad der Verdünnung ei
lösung, bei welchem noch durch Zusatz von Thonerdes
die Fluorescenz zum Vorscheine kommt, und über die A
keit der Thonerdesalze zur Nachweisung höchst gering
von Morin.*

Die an einem Gemische von Thonerdesalzlösun
rinlösung beobachtete Fluorescenz erscheint schon b
ordentlicher Verdünnung der Morinlösung, worüber
folgenden einer längeren Versuchsreihe entnomme

oder man bedient sich, ·
von den Photographen a
deren Schirm das Licht
worfen wird. Durch ein
und stellt im Brennpunk
auf. Vor diese kann ma
hier bedient man sich m

Aus diesen Angabe
in Morinlösung durch Tl
cenz ist. Wenn nur ein
mit einem Gehalte von n
genommen wird, so be
durch eine Brennlinse co
lichtes in die in einem
eine grünliche Färbung
Empfindlichkeit nicht;
kann über die grüne Fä
fel walten.

Wenn das Sonnenli
sehr empfindliche Metho
rescenz zu beobachten;
von der Flüssigkeit refl
werden. Bei Mangel an
licht anzuempfehlen, nan
und eine Brennlinse an
Brennpunkte aufgestellt
blaue Glasplatte thut g
Röhre zeigt sich die Flu
in Versuchsreihe II erhal
noch auffallender und sc
ausgekleideten und nicl
experimentirt worden w

Schon bei blosser B
lässt sich bei einer nur 3
befindlichen Schichte Mo
mit Thonerdesalzlösung
Fluorescenz wenn auch n
bei $^1/_{3000000}$ Gehalt zeig

flectirten Lichte nach Verfluss von 8 Minuten. Bei einer dreimal höheren Schichte (Versuchsreihe III) lässt sich sogar bei nur $^1/_{4000000}$ Gehalt eine Spur von Fluorescenz wahrnehmen.

4) *Versuche über den Grad der Verdünnung einer Thonerdelösung, bei welchem noch durch Zusatz von Morinlösung die Fluorescenz zum Vorscheine kommt, und über die Anwendbarkeit des Morins zur Nachweisung höchst geringer Spuren von Thonerde.*

Bei Anwendung von je 100 C.C. der verdünnten in Cylindern von der Grösse der Quevenne'schen Crêmometer befindlichen Alaunlösung zeigte sich nach Beimischung von je 1 C.C. Morinlösung bei einem Gehalte von $^1/_{20000}$ Alaun sofort lebhafte grüne, bei $^1/_{40000}$ etwas schwächere, bei $^1/_{50000}$ schwache Fluorescenz.

Bei Anwendung eines einzigen Cubikcentimeters Alaunlösung beobachtete ich, indem die Flüssigkeit in einem Porzellanschälchen sich befand, bei einem Gehalte von $^1/_{10000}$ (0,00012 Grm. Alaun in 1 C.C.) im blossen zerstreuten Tageslichte deutliche grüne Fluorescenz, bei Anwendung eines Brennglases einen sehr deutlichen grünen Lichtkegel. Beim Ausgiessen der Flüssigkeit zeigte selbst der dünne Strahl Fluorescenz. Bei $^1/_{20000}$ zeigte sich deutliche grüne Fluorescenz im zerstreuten Tageslichte und sehr deutlich grüner Lichtkegel bei Anwendung eines Brennglases; bei $^1/_{40000}$ schwache aber deutliche Fluorescenz, bei $^1/_{80000}$ nur bei Anwendung eines Brennglases eine Spur von Fluorescenz.

Nun enthalten 474,37 Gewichtstheile Alaun 51,26 Gewichtstheile Thonerde. Bei der Verdünnung der Alaunlösung von 1 Theil Alaun mit 50,000 Theilen Wasser enthielt 1 Cubikcentimeter derselben nur 0,00002 Grm. Alaun und darin sind nur 0,0000021 Grm. oder $^1/_{500}$ Mgrm. Thonerde enthalten. Wie aus den mitgetheilten Resultaten hervorgeht lassen sich aber noch kleinere Mengen Thonerde bei Anwendung von nur 1 C.C. Flüssigkeit an einer zwar sehr schwachen Fluorescenz erkennen.

Résumé.

1) Die thonerdefreien alkoholischen oder ätherischen Auszüge des Kubaholzes *(morus tinctoria)* fluoresciren nicht.

Kubaholze (Fortsetzung) und über Fluorescenzanaly...

...hsreihe No III. ...rnlösung angewandt. ...enne schen Crême... schwarzer Unterlage ...chwarzer Wand be...*obachtet.*	Versuchsreihe No. IV. 100 C.C. Morinlösung angewandt. Concentrirtes Sonnenlicht angewandt; die Färbung des Lichtkegels beobachtet.	Versuchsreih... Magnesiumlicht...
...orescenz im ... Kasten.	Sehr starke Fluorescenz, schön grüner Lichtkegel.	Sehr starke Fl... schön grüner ...
...als bei 1, ...bhaft fluores...end.	Lebhafte Fluorescenz, wenn auch geringer wie bei 1.	Lebhafte Flu... wenn auch ge... bei
...deutliche Fluo... ...ber viel geringer ...e bei 2.	Sehr deutlich grüner Lichtkegel.	Sehr deutlic... rescen...
...utlich grüne Fär... ...er Flüssigkeit im ...lectirten Lichte.	Deutlich grüner Lichtkegel.	Schon nach ... sichtbare Flu...
...ich grüne Färbung *...er Flüssigkeit.*	Schwach grüner Lichtkegel.	Nach 24 Stun... von Fluor...
...von Fluorescenz.	Noch deutlich aber schwach grüner Lichtkegel; die ganze Flüssigkeit zeigte grünlichen Schimmer.	Nach 8 Minu... Färbung im r... Lich...
...keine Fluorescenz; ...iniger Zeit grüner ...ner im reflectirten Lichte. *Grenze.*	Sehr schwach grünlich gefärbter Lichtkegel; die Flüssigkeit war farblos.	Nach 8 Minute... Färbung im r... Licht...
	Kaum erkennbare grüne Färbung des Lichtkegels. *Grenze.*	Nach 8 Min... schwache grü... bung im reflect... *Grenz...*

wobei namentlich auch d
die Reactionen in der od
Den physikalisch-cl
nug Aufmerksamkeit ges
neue Methode der Nach
der Thonerde aufmerksa
gung aus, dass dieser Fa
dern dass wir an einer I
Substanzen dieselbe Eige
anderen Substanzen, nicl
zeigen" beobachten wer
vorbehalten darüber zu
Hinsicht wichtige Stoffe
diess von hoher Wichti
und gerichtliche Chemi
von Substanz durch d
werden können; ich denl
Giften.

5) Indem ich bei
und Morinlösungen die E
tete drängte sich mir die
diese Stoffe auf einande
einer physikalischen ode
Erscheinung zu thun? N
Versuche scheint das let
von Thonerdesalzlösung
rinlösung eine nicht ge
centrirten, und umgekeh
weitere entsprechende Me
eine im Verhältnisse st
Morinthonerde, welche
schreiben ist.

6) Durch gewisse
salpetersaures Silberoxy
rescirende Substanz ver
der Kälte mit der Morinl
rasch Silber ausgeschie
sehr schnell sich zeigt.

ctirten Lichte nach Verfluss von 8 Minuten. Bei einer drei-
al höheren Schichte (Versuchsreihe III) lässt sich sogar bei
r $^1/_{4000000}$ Gehalt eine Spur von Fluorescenz wahrnehmen.

4) *Versuche über den Grad der Verdünnung einer Thonerde-
ung, bei welchem noch durch Zusatz von Morinlösung die Fluo-
rescenz zum Vorscheine kommt, und über die Anwendbarkeit des
Morins zur Nachweisung höchst geringer Spuren von Thonerde.*

Bei Anwendung von je 100 C.C. der verdünnten in Cy-
lindern von der Grösse der Quevenne'schen Crêmometer be-
findlichen Alaunlösung zeigte sich nach Beimischung von je
1 C.C. Morinlösung bei einem Gehalte von $^1/_{20000}$ Alaun sofort
lebhafte grüne, bei $^1/_{40000}$ etwas schwächere, bei $^1/_{50000}$ schwache
Fluorescenz.

Bei Anwendung eines einzigen Cubikcentimeters Alaun-
lösung beobachtete ich, indem die Flüssigkeit in einem Por-
zellanschälchen sich befand, bei einem Gehalte von $^1/_{10000}$
(0,00012 Grm. Alaun in 1 C.C.) im blossen zerstreuten Tages-
lichte deutliche grüne Fluorescenz, bei Anwendung eines
Brennglases einen sehr deutlichen grünen Lichtkegel. Beim
Ausgiessen der Flüssigkeit zeigte selbst der dünne Strahl
Fluorescenz. Bei $^1/_{20000}$ zeigte sich deutliche grüne Fluo-
rescenz im zerstreuten Tageslichte und sehr deutlich grüner
Lichtkegel bei Anwendung eines Brennglases; bei $^1/_{40000}$
schwache aber deutliche Fluorescenz, bei $^1/_{80000}$ nur bei An-
wendung eines Brennglases eine Spur von Fluorescenz.

Nun enthalten 474,37 Gewichtstheile Alaun 51,26 Ge-
wichtstheile Thonerde. Bei der Verdünnung der Alaunlösung
von 1 Theil Alaun mit 50,000 Theilen Wasser enthielt 1 Cu-
bikcentimeter derselben nur 0,00002 Grm. Alaun und darin
sind nur 0,0000021 Grm. oder $^1/_{500}$ Mgrm Thonerde enthalten.
Wie aus den mitgetheilten Resultaten hervorgeht lassen sich
aber noch kleinere Mengen Thonerde bei Anwendung von nur
1 C.C. Flüssigkeit an einer zwar sehr schwachen Fluorescenz
erkennen.

Résumé.

1) Die thonerdefreien alkoholischen oder ätherischen
Auszüge des Kubaholzes *(morus tinctoria)* fluoresciren nicht.

Weise aufgenommener Thonerde herrühren. Schon sch
saure Flüssigkeiten möchten im Stande sein beim län
Aufbewahren in Glas- und namentlich in Porzellange
Thonerde hieraus aufzulösen, deren Gegenwart bei nu
geringen Mengen durch die gewöhnliche Analyse nicht,
Zusatz aber von Morinlösung durch die grüne Fluorescen
kundgiebt. Indessen kommt hier in Betracht, dass die
Thonerdesalze erzeugte Fluorescenz durch geringeren
grösseren Zusatz von gewissen Metallsalzlösungen verm
oder ganz aufgehoben werden kann. Sollte sich durch f
Versuche mit selbst präparirten chemisch reinen Stoff
Thatsache herausstellen, dass die grüne Fluorescenz nur
Thonerdesalze erregt werden kann, so wäre damit nic
sagt, dass auf solche Weise Spuren von Thonerde in jed
liebigen Mischung mit anderen Stoffen nachgewiesen w
können, da die Anwesenheit anderer Stoffe die Ersche
der Fluorescenz zum Theile oder ganz verhindern
ir die Thatsache zu sein, dass Kalk-,
sia-, Beryllerde-, Kali-, Natron und A
ewisse Mineralsäuren, ferner auch orga
n u. s. w. nach meinen bisherigen Be
besprochene Fluorescenz nicht verhi
ten höchstens verzögern. Da aber
Analytiker bei Untersuchung von Gem
Verbindungen auf ihre einzelnen Be
wie möglich in gewisse Klassen und Gr
e er die einzelnen Stoffe nachzuweis
nn auch hier eine Beeinflussung dur
sserstoff aus sauren Lösungen fällbare
ein unmöglich gemacht werden. Von
die Thonerde wie jede feuerfeste und
ch Glühen an der Luft zu befreien.

rstheilte Mittel um höchst geringe S
ntdecken, ist unstreitig von hoher W
alogen und Geognosten, wohl auch f
physiologen. Ueberhaupt ist es eine
e möglichst scharfe Unterscheidung
nen Qualitäten von Materie aufzu

der Silberlösung tritt die gelbe Fluorescenz nicht auf; wohl aber werden weitere Oxydationsproducte gebildet, welche die Erscheinung der Fluorescenz nicht zeigen. Will man die gelbe fluorescirende Substanz längere Zeit hindurch aufbewahren, so muss das überschüssige Silbersalz entfernt werden,
des Sonnenlichtes die
espective weiter oxy-
ıpfen der Flüssigkeit

ılösung mit Aetzkali
t gelb fluorescirend.
chemische Umwand-
he Beschaffenheit der
scirenden Substanzen
ı, sowie über weitere
en. Ich habe Grund
ach Bestandtheile an-
ınter passenden Um-
ewandelt werden und
i der Fluorescenzana-

bisherigen Resultate
h verschiedenen Rich-
he berichten zu können.
enden Gesellschaft an
ı welche ich Versuche
Geissler'schen Röhre
knüpfte sich eine län-
Bemerkung des Herrn
, dass schon Robert
annten fluorescirenden
. *lignum nephriticum* zu
ıdem er als sauer die
ıg die Fluorescenz auf-
deren Einwirkung die
(Siehe Boyle, Expe-
III. Exper. X und be-

ist nicht ausgemacht, w
achtungen durch nichts
unterscheidet vom Biliv
nannten Körper, aber di
von Städeler's Abhan
charakterisirt, und nam
was andere Färbung in
Städeler sagt, die Lö
grün, die des Biliprasin
Säurezusatz gegenüber g
grünen flockigen Nieders
reichen Versuchen nie ei
lösung erhalten, sie wa
aus dem reinsten Cholep
des Biliprasins, welche
leicht die Farbe veränd
mir vorläufig mit grösst

Das Biliverdin, von
wurde immer aus kryst
habe dabei gefunden,
giebt, unter deren Einfl
geht; sie sind:

1) Säuren;
2) Alkalien;
3) Brom und J

Schon vor drei Jah
Mischung von Chlorofo
pyrrhin löst, dasselbe be
ren im Wasserbade voll
dabei gelöst bleibt. Die
Reaction so vollständig
wirkung. Die Bildung d
zur Hälfte etwa mit de
und in deren übrigem R
den Dampf der Flüssigk
wie ich schon früher (l. c

*) L. c.
**) L. c.

Auffassung zu entsprechen, dass das Biliverdin ein Oxydationsproduct des Cholepyrrhins sei. Auch andere Säuren, z. B. Salzsäure geben mit Cholepyrrhin erhitzt zur Bildung von grünem Farbstoff Anlass; nur läuft diese Einwirkung bei weitem nicht so schön und elegant ab, weil die Salzsäure ein wenig brauchbares Lösungsmittel für das sich bildende Biliverdin ist. Die grünende Wirkung des sauren Magensaftes auf galligen Vomitus ist ebenfalls bekannt. Ob diese Ergrünung nun doch auf einer Oxydation mittelst des Luftsauerstoffs, bedingt durch den Säureeinfluss beruhe, dachte ich durch die Einwirkung der schwefligen Säure zu constatiren, denn bei Gegenwart dieser Säure konnte von einer Oxydation eines zweiten Körpers keine Rede sein. Der Versuch zeigte, dass die Biliverdinbildung hiebei vollständig ausbleibt. Cholepyrrhin mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung von Schwefligsäureanhydrid für sich oder in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbade erhitzt, gab keine Spur einer Ergrünung; das was sich im Alkohol vom Cholepyrrhin löste, war rein goldgelb.

Nach diesem konnte also die Biliverdinbildung doch noch einen Oxydationsprocess involviren, zu welchem bei den verhältnissmässig kleinen Mengen angewandter Substanz der Luftsauerstoff genügte.

Positivere Resultate habe ich bei Anwendung von Alkalien erhalten.

1) Cholepyrrhin wurde in verdünnter Natronlösung gelöst, ein Theil davon in einem Cylinder mit Quecksilber abgesperrt, der andere in einer Schaale locker bedeckt stehen gelassen. Nach wenigen Tagen war letzterer braungrün, und gab mit Salzsäure grüne Biliverdinflocken. Der erstere abgesperrte Theil hatte seine rothbraune Farbe noch nach einem Monat. Nun liess ich in die Kugel des Glascylinders eine Sauerstoffblase aufsteigen: sie wurde langsam aber vollständig absorbirt, eben so eine zweite und dritte unter Ergrünung der Flüssigkeit.

2) Eine eben solche Lösung in schwacher Natronlauge wurde in ein U-förmiges an dem einen Schenkel zugeschmolzenes Glasrohr gebracht, und dieses durch Neigen vollständig

aus Menschengalle erhaltene Substanz hervorgerufen. Den damals daraus gezogenen Schluss nehme ich daher zurück. Gegenwärtig nach viel weitläufigeren Beobachtungen bin ich vielmehr zu der weiter unten durch Belege begründeten Ueberzeugung gelangt, dass bei dem Uebergange von Cholepyrrhin in Biliverdin kein Ammoniak sich abspaltet, und dass in letzterem Körper gleichwie in ersterem noch dieselbe atomistische Menge Stickstoff enthalten ist.

Von dem Verhalten des Cholepyrrhins zu Reagentien ist die Einwirkung von Brom, auf die ich später zurückkomme, die interessanteste. Jod verhält sich dem Brom ähnlich. Freies Chlor wirkt rasch zersetzend; leitet man von diesem Gas in eine chloroformige Cholepyrrhinlösung, so genügen schon ein paar Blasen diese zu entfärben.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Cholepyrrhin erst mit derselben rothbraunen Farbe wie in Laugen; nach einiger Zeit wird diese missfarbig, schmutzig dunkelbraungrün. Giesst man die noch rothbraune Lösung in Wasser, so wird alles in dunkelbraunen Flocken ausgefällt, die sich von der farblosen Lösung leicht abfiltriren lassen. Dieser Niederschlag ist nicht mehr Cholepyrrhin, er giebt in Alkohol sehr leicht eine Lösung, die grünbraun ist, bei durchgehendem Lichte aber granatroth. Ammoniak und Kali verändern die Farbe der Lösung nicht wesentlich; auch zeigt sie die Gallenfarbstoffprobe nicht mehr, oder doch nur den Rest davon, indem man an der Grenzschichte der Salpetersäure blos ein Roth bemerkt, das nach unten in gelb übergeht, aber kein grün, blau oder violett.

Cholepyrrhin mit etwas Natronkalk erhitzt giebt neben Ammoniak theerige Körper mit entschiedenem Anilingeruch, jedoch konnte die Anwesenheit dieser Base nicht constatirt werden.

Ueber die Einwirkung von Säuren berichte ich beim Biliverdin.

Biliverdin.

Wir nennen seit Berzelius den grünen Farbstoff der Galle Biliverdin. Ob es mehr als einen grünen Farbstoff giebt,

dieser Temperatur dann unverändert an Gewicht, ist aber so getrocknet sehr hygroskopisch.

Das reinste getrocknete Biliverdin löst sich in Alkohol nicht mit feurig grüner, sondern mit mehr saftgrüner Farbe. So wie aber dieser Lösung nur eine Spur einer Säure (Salz-, Schwefel-, Essigsäure) zugefügt wird, so wird sie prächtig rein grün.

Die alkoholische Biliverdinlösung giebt nach Zusatz von ein wenig Ammoniak mit Chlorcalcium einen dunkelgrünen in Wasser nicht löslichen Niederschlag; mit Silbernitrat eine flockige dunkelbraune Fällung unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit. Dieses *Biliverdinsilber* löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Ammoniak mit dunkelkastanienbrauner Farbe. Das auf ähnliche Weise mittelst Bleizucker dargestellte *Biliverdinblei* ist braungrün flockig.

Mit concentrirter Schwefelsäure verrieben löst sich das Biliverdin mit grüner Farbe, und wird von Wasser unverändert daraus in grünen in Alkohol löslichen Flocken ausgefällt.

In kohlensauren und ätzenden Alkalien löst es sich mit saftgrüner oder braungrüner Farbe. Es wird nur in unbedeutender Menge von Aether aufgenommen, und nicht von Chloroform, löst sich aber sehr leicht, sobald dem Chloroform nur einige Tropfen Alkohol zugesetzt werden. Es löst sich ferner in Eisessig, in einem Gemenge desselben mit Chloroform und auch in gewöhnlicher starker Essigsäure, in diesen Flüssigkeiten mit besonders schöner Farbe.

Das Biliverdin ist nicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, sehr wenig in Amylalkohol und Jodäthyl, wohl aber leicht in beiden letzteren, wenn diesen ein wenig Aethylalkohol zugefügt wurde.

Methylalkohol löst das Biliverdin so leicht wie der gewöhnliche Alkohol.

Analyse.

I. 0,2400 Grm. Biliverdin gaben 0,561 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.

II. 0,2905 Grm. Substanz einer anderen Darstellung gaben 0,1585 Grm. Wasser.

u absorbiren und chemisch zu binden hat, wie
ar nichts seltsames; Indigweiss, Gallussäure und
äure in alkalischer Lösung verhalten sich eben s
epyrrhin.

Ich habe erwähnt, dass es ausser Säuren und
eine dritte Reihe von Körpern giebt, welche Bil
Cholepyrrhin erzeugen; es sind diess die Haloide
Jod. Namentlich überraschend schön ist die U
mittelst Brom. Bringt man Cholepyrrhin unter
glocke, in der sich mit feuchter Luft gemischter
befindet, so färbt es sich bald dunkel, und wird
von Chloroform, aber von Weingeist mit rein gr
gelöst. Da aber dabei die Bromwirkung leicht etw
geht, so kann man den Versuch viel vortheilhafter i
Weise anstellen. Man versetzt eine gelbe chlorofo
lepyrrhinlösung mit einer recht verdünnten alkoho
chon die ersten Tropfen mache
grün, und es lässt sich sehr leic
Bromzusatz der Punkt treffen,
ein reines prachtvoll feuriges G
ist alles Cholepyrrhin in Biliv
Flüssigkeit kann wochenlang s

die Ursache der Oxydation hier z
dass die Einwirkung der Halo
ärbaren Substanz und Wasser (
ten Chloroform und dem zugese
auf einen Oxydationsprocess
phärische Sauerstoff so langsam
stat. nasc. befindliche in wenige
xydationswirkung des nasciren
ch auf eine andere Weise dart
bereitete alkalische rothbraune
n etwas Bleisuperoxyd, so nim
Minuten verstreichen, jenen g

menge von Chloroform mit nur w
gelöst.

Schale abwechselnd blaue und gelbe Ringe, und Alkohol zieht den blauen Körper allein aus, unter Zurücklassung des Cholepyrrhins.)

Es kann sonach kein Zweifel sein, dass die bei der Gallenfarbprobe sich bildenden Körper weitere Oxyde des Cholepyrrhins darstellen, die zwischen Biliverdin und dem Körper der weinrothen Lösung mit 30 p.C. Sauerstoff stehend, mit diesen eine *mehrgliedrige an Sauerstoff zunehmende Reihe* bilden. Jedenfalls existiren noch ein blauer und rother Körper und das hellbraune Endproduct, während der violette wahrscheinlich ein Gemenge des rothen und blauen ist.

Nachdem im Brom ein Mittel zu ihrer Fixirung und Reindarstellung gefunden ist, werde ich in dieser Richtung meine Versuche zu erweitern suchen.

IV.

Ueber das Akazga.

Dieses in Westafrika zu Gottesgerichtsurtheilen benutzte Gift, von dem zuerst du Chaillu und Winwood Reade sprechen und Pecholier und St. Pierre die giftige Wirkung geprüft haben, erhielt Th. R. Fraser (Chem. News. 1867, No. 411, p. 203) in genügender Menge zur Untersuchung von dem Rev. Buchnell in Baraka. Dieser und Dr. Nassau in Bonita lieferten auch interessante Nachrichten über seine Anwendung.

Das Gift ist in Afrika unter dem Namen Akazga (nkazga = verderben), Boncdon, Ikaja und Quai bekannt und findet in einem grossen District nördlich und südlich vom Aequator an der Westküste und viele Meilen ins Land hinein Anwendung. Man schätzt die Anzahl der damit jährlich vergifteten Menschen auf mehrere Tausend, wovon 50 p.C. Todesfälle.

Das Akazga kam an in zusammengebundenen langen, dünnen und krummen Stengeln, meist mit daransitzenden Wurzeln, bisweilen mit blättertragenden Zweigen, selten als ganz complette Pflanze. Die Länge betrug zwischen 4 und 8 Fuss,

die Rinde war gelblich ora
einer grauen Auswitterung
liess sich aber nach mehr
ablösen; inwendig sieht s
und Stamm fanden sich b
Zahl kleiner glänzender K
wurden. Die Blätter sind
die Spitze besteht häufig s
ren Verlängerung. Die P
zu gehören, aber zu sicher
nicht aus.

Mittelst 85procentiger
aus der Rinde 15 p.C. Extr
nicht anhaltenden Geschm
cip enthielt. Letzteres v
gewinnen: das Extract wu
lösung behandelt, die dab
sung mit Aether mehrma
Farbstoff zu entfernen, u
versetzt, so lange ein flock
telte man mit Aether, so
mit Wasser und goss ihn
So oft die Berührung beid
bei nochmaligem Schüttel
Aether aus, so lange die
Nachdem nun diese Lösun
vertrieben ist, fällt man si
und erhält einen dicken fl
man auf dem Filter abwä

Die auf diese Weise
Substanz ist das Akazga-
Alkaloids besitzt. Die A
vom Gewicht der Rinde.

Es löst sich in etwa 6
16 Th. Weingeist von 85 p
und in 13000 Th. Wasser
form, Schwefelkohlenstoff
spec. Gew. Aus langsam

Brom bei Anwesenheit von Wasser verwandelt das Thionessal in dreifach gebromtes $Ȼ_{28}H_{17}Br_3S$, welches in Weingeist und Aether unlöslich, aus heissem Petroleum in harten kleinen Krystallen von 265 — 270° Schmelzpunkt anschiesst. Durch Behandlung mit Brom geht diese Verbindung in Tetrabromthionessal über, welches durch weitere Einwirkung von Brom und Wasser in eine feste Bromverbindung, Schwefelsäure und ein öliges Product zerfällt.

Durch chlorsaures Kali und Salzsäure verwandelt sich Thionessal in ein unlösliches Pulver, $Ȼ_{14}H_{10}Θ$, und Schwefelsäure, so dass im Filtrat keine organische Substanz mehr sich vorfindet. Die Verbindung $Ȼ_{14}H_{10}Θ$ bildet aus heissem Benzol abgeschieden kurze weisse glänzende Nadeln von 214° Schmelzpunkt, schwer in Weingeist, leichter in Aether und Benzol löslich.

Durch Phosphorchlorid erhielt man aus Thionessal ein gelbes mit Krystallen durchsetztes Oel, welches mit Wasser erstarrt und mit Natronlauge Schwefelwasserstoff entwickelt. Nachdem dieses vorbei ist, kann man noch Wasser mit Aether-Weingeist, durch Aether eine in Nadeln krystallisirende Verbindung ausziehen, die bei 130 — 132° schmilzt und aus n. $Ȼ_7H_5Cl$ besteht. Die Zerlegung ist so anschaulich zu machen:

$$Ȼ_{28}H_{20}S + 2PCl_5 = (Ȼ_7H_5Cl)_4 + PSCl_3 + PCl_3.$$

Mittelst rauchender Salpetersäure geht Thionessal zuerst in ein Nitroproduct $Ȼ_{28}H_{16}(NΘ_2)_4S$, dann in $Ȼ_{14}H_{10}(NΘ_2)Θ_3$ und zuletzt in Nitrodracylsäure über, wobei aller Schwefel als Säure austritt.

Nitrothionessal $Ȼ_{28}H_{16}(NΘ_2)_4S$. Es bildet sich bei Anwendung von rauchender Salpetersäure neben Nitrodracylsäure und fällt bei Wasserzusatz als hellgelbes Pulver, welches in Aether und Alkohol fast unlöslich, in viel kochendem Petroleum löslich ist, über 250° schmilzt und weiterhin verpufft.

Die schwefelfreien Natronverbindungen, welche durch fortgesetzte Behandlung mit rauchender Salpetersäure vor dem Endproduct (Nitrodracylsäure) entstehen, sind theils leicht, theils schwerer, theils gar nicht in Weingeist löslich und entsprechen sämmtlich nahezu der Formel $Ȼ_{14}H_{10}(NΘ_2)_2Θ_3$, aus welcher einfach durch Hinzutritt von Θ Nitrodracylsäure ent-

steht. Diess bew
mit Chromsäure,
petersäure bis 15

Die Nitrodr
Nadeln von 240
Ihr Barytsalz b
$C_7H_4(NO_2)O_2Ba$

Sie wurde z
Salzsäure in Am
alle von Beilste

Wurde das
so entstand nach
schwer lösliches
getrennten Mutte
und Aether lei
$C_{28}H_{17}Br_3(NO_2)_4$
förmig krystallis

In kalter ra
Entwickelung sc
aus dem Barytsal
mit Weingeist in
krystallisirt in
kann. Diese bes
und verbrennen
Formel C_7H_5Ba
ser ab; es bildet
ten. Das Zinksal
Alkohol gefällt.

Durch star
Thionessal in ein
leicht in Aether,
und die Zusamm

len, Propylwasserstoff (?), Diisopropyl, Diamyl und Amyl-
propyl. Um letzteres rein zu erhalten, wird die vom Jod-
trium abdestillirte Flüssigkeit so lange mit Natrium erhitzt,
dieses noch angreift, dann fractionirt und der bei 100—120°
ergegangene Antheil mit Schwefel-Salpetersäure behandelt

reglich, schwach
109° —110° Sie-
irch die Formel

thylamylmethan.

denen des Dibu-
iess stimmt auch
der Gährungs-
Vasserstoff durch
ber = Aethylal-
s Methyls durch

yl eine farblose,
von 165° Siede-
hnelt sehr ihrem

lelt, liefert das
keine bestimmte
n 170 und 180°
rid, wahrschein-

das Diisopropyl.

, hat der Vf. die
xydationsmitteln
che Producte zu
it Chromsäure in
bermangansäure
nsäure und Was-

die Eigenschaften de
säure. Zur völligen
die Säure nitrirt und
198—199° Schmelzp
wonnen, so dass es u
zol entstehende Säur
toluol resultirenden.

Diäthylbenzol, $\mathrm{C}_{\ldots}$

benzol und Bromäthy
action verläuft aber n
benzol zurück und di
abgeschieden werden.

Die gereinigte S
nehmen Geruch, 178–
bei 15,5°. Sie liefer
äthylbenzolschwefelsäu
deren Barytsalz eine
deln bilden.

Durch Kalibichr
Diäthylbenzol zu äus
scheinlich Essigsäure)
die Gleichung aufstel

$$\mathrm{C_6H_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{C_2H_5}\\ \mathrm{C_2H_5}\end{matrix}\right. + 12$$

Durch concentri
nächst in eine flüssige
in eine krystallisirba

Das Verhalten g
weil dadurch die Fr
Oxydationsproducten
ihre Constitution schl
Fälle zugiebt, insofer
ten Kohlenwasserstof
Die Vf. waren dieser
nen, dass in solche
entstehen, bestärkt
Dieses liefert eine m

Brom bei Anwesenheit von Wass
al in dreifach gebromtes $C_{28}H_{17}$I
t und Aether unlöslich, aus heiss
sen Krystallen von 265 — 270° Sc
ch Behandlung mit Brom geht die
mthionessal über, welches durch
m und Wasser in eine feste Bro
re und ein öliges Product zerfällt.
Durch chlorsaures Kali und Sal
lver,
ganis
$I_{18}\Theta$
glän
geist,

ielt u
tes O
hwef
man
Nade
— 13
st so
$_5$Cl)$_4$
rsäur
)$_4$S,
über

S.
äure
ellige
ch, i
ilzt u
verbi
hend
entst
in W
Form
t von

gesäuerte wässerige Lösu
base beim Kochen in Stic
ruhig zerfällt und dass d
Base an reinem Alkohol

Um das salpetrigsa
blieb kein anderer Ausw
Hydrochlorats mit salpe
dann die schwach ange
Monoamins in einem Ko
engen, in kaltem Wasser
und diese standen mit ein
gefüllten Röhre in Verbin
Wasser herabrieselte.

Wenn die salpetrigs
reagirt, so ist die Zerset
selbst wenn man die sau
zuletzt eine stickstoffhalt
Nebenproduct.

Aus 15,5 Grm. Aetl
Aethylalkohol, der alle
Aethylamins verwandte
2 Grm. einer bei 170—1
und 1 Grm eines Gemen

Die stickstoffhaltig
eigenthümlich, ist leich
lich, reagirt neutral, löst
det sich aber durch Was
Θ_2H
rationelle Formel Θ_2H_4
H_2

Es erhebt sich nun
verschiedene Weise gew
heren Alkohol liefert, d.
mag er aus einem Aethyl
Gährungsalkohol oder a
alkohol gewonnen wurd
diess wohl annehmen, für
so zu sein, wenigstens li

VII.

Ueber Aethyl- und Diäthylbenzol.

An die frühern Versuche von Fittig und Tollens üb e künstliche Synthese der Kohlenwasserstoffe haben Fitti d J. König (Ann. d. Chem. u. Pharm. **144**, 277.) neue a reiht und dabei die Methode der Darstellung erleichtert u rbessert.

Aethylbenzol wurde in folgender Art bereitet: entwässert ether wird mit (oxydfreiem) Natrium und wenn die ers asentwickelung aufgehört hat, auf 0° abgekühlt und mit de emenge von Bromäthyl und Brombenzol versetzt. Die Ve ältnisse sind vom Natrium das $1\frac{1}{2}$fache und vom Alkoho romür das $\frac{1}{4}$fache über die theoretische Menge hinaus. M wartet die von selbst eintretende Reaction ruhig ab, auch wen s einen Tag dauern sollte, und hält das Bad auf 0°; ist s vollendet, dann wird der Aether im Wasserbad, hierauf d Kolbeninhalt über freiem Feuer destillirt. Das Uebergega gene besteht nur aus Aethylbenzol, mit etwas Aether und Be zol verunreinigt, wovon man es durch zweimalige Destillati reinigt. Ausbeute aus 100 Grm. Brombenzol 40 — 50 Gr Aethylbenzol (berechnete Menge 66 Grm.).

Das Aethylbenzol siedet bei 134° und hat das spec. Ge = 0,8664 bei 22,5°. Verdünnte Salpetersäure verwandelt n reine Benzoësäure, ebenso Chromsäure, während das is mere Xylol durch letztere in Toluylsäure übergeht. Ob d Benzoësäure aus Aethylbenzol erst das Endproduct und d Mittelproduct die Toluylsäure sei, ist unermittelt.

Bromäthylbenzol, dessen Analyse schon früher mitgethe ist, bildet sich leicht durch Berührung von Brom und Aeth benzol. Es ist eine farblose wasserhelle Flüssigkeit von g würzigem Geruch, 199° Siedepunkt und 1,34 spec. Gew. 13,5°. Durch Kalibichromat und Schwefelsäure oxydirt sich zu *Parabrombenzoësäure* (Bromdracylsäure, dies. Jou **102**, 349), deren Barytsalz $Ba\Theta_7H_4Br\Theta_2$ in farblosen leic lichen Blättchen, das Kalksalz $Ca\Theta_7H_4Br\Theta_2 + \frac{3}{4}H_2\Theta$ sternförmig gruppirten Nadeln krystallisirte, und beide hatt

wenn die Methode von Mendiu
Man muss etwas concentrirtere
verdünntere Schwefelsäure wähl
lung langsam in einer grossen fa
Flasche vor sich geht und die T
nicht übersteigt. Andere Method
amin überzuführen, sind wenig
welche sich bei Propionitril gut
bald unwirksam.

Die Trennung des Methylam
ebenfalls am besten nach Men
die Krystallanschüsse des Vitrio
desselben ausgewaschen werden
wasserfreier Blausäure 95 Grm. s
mit salpetrigsaurem Silber zerle
delt wurden und bis auf circa 1
erlitten. Die gereinigte und ent
trug 23 Grm. und hatte 66—68°
Fraction war er ganz rein. Eig
weglich, schwach alkoholartig
Holzgeist, Siedepunkt von Platin
also 67,1° bei 760 Mm. Spec. G
mensetzung CH_4O. Das Jodü
2,269 spec. Gew. bei + 25° C.
738 Mm. Er ist also völlig id
gewonnenen.

Den Aethylalkohol gewan
welches aus methylschwefels
Holzgeist) und Cyankalium ber
tersäure und Chlorcalcium ge
Siedepunkt. In demselben App
schrieb, nur unter Anwendung
anmethyl in Aethylamin überg
sehr langsam und unvollständig
methyl resultirten nur 34 Grm.
Salz mit Weingeist ausgezogen
amin erhielt man 22 Grm. Alk

Dieser Alkohol zeigte eini

mit den betreffenden Sulfiten der Alkalier
d. Chem. und Pharm. 144, 238).

Das *schwefligsaure Uranoxydkali* ist
welches sogleich niederfällt und über Schw
getrocknet 1—2 Mol. Wasser enthält, die
Temperatur, in welcher es sich zersetzt, ab

Das Natrondoppelsalz gleicht dem vo
etwas besser in Wasser löslich. Erwärmen
lung.

Das *Ammoniaksalz* steht in seiner Lösl
ger, schwefliger Säure zwischen dem am sc
Kali- und dem am leichtesten löslichen Na

Der Vf. giebt als Formeln für die was
gende:

$$\left.\begin{matrix} SO \\ U \\ K.H \end{matrix}\right\} O_5, \qquad \left.\begin{matrix} SO \\ U \\ Na.H \end{matrix}\right\} O_5, \qquad N$$

Diese würden sich nach den älteren
gestalten:

$$\dot{K}\ddot{U}_2\ddot{S}_2 + \dot{H},$$
$$\dot{Na}\ddot{U}_2\ddot{S}_2 + \dot{H},$$
$$\dot{NH}_4\ddot{U}_2\ddot{S}_2 + \dot{H}.$$

---

4) Reagens für Kobaltsalz

Es ist neuerdings als eine gute Probe
dunkelrothe Färbung vorgeschlagen, welc
Weinsäure, überschüssigem Ammoniak und
zu Kobaltsalzen entsteht. Tyro fand, dass
tritt nicht nur bei Anwendung von Weinsä
von Oxalsäure, Salzsäure, Schwefelsäure
vielen andern Säuren, vorausgesetzt dass
moniak und Kaliumeisencyanid vorher ge
erst zum Kobaltsalz hinzugefügt werden.

(Chem. News. 1867,

ıit den betreffenden Sulfiten der A
. Chem. und Pharm. 144, 238).

Das *schwefligsaure Uranoxydka*
ıelches sogleich niederfällt und übe
thäl
erse
ht c
Erw

eine
dem
dich
ür d

)₅,

ın ä

Ḣ,
- Ḣ,
+ l
—

Kob

ute
gen
onis
fanc
on '
wefe
ıetzt
vo
we
ws.

—

hwarz, Bruch uneben, halbmuschlig, körnig; spröde. Härte
3,5. Spec. Gew. 4,97. Auf Kohle decrepitirend, zur Kugel
hmelzend, Antimon-, Zink- und Blei-Beschlag, schweflige
äure. Mit Borax Eisenreaction und weisses Metallkorn, wel-
es Silber und Kupfer enthält.

Die Analyse geschah mittels Chlorgas, die Bestimmung
s Antimons aus dem in Wein- und Salzsäure aufgefangenen
estillat als Sulfür, die des Bleis und Kupfers zusammen
ls Sulfate, von denen letzteres mit Wasser nachher ausge-
gen wurde, die Trennung des Eisens vom Zink geschah
ach Oxydation der Sulfurete mit Salpetersäure durch Aus-
iehen mit Ammoniak. Der Schwefel wurde in einer Sonder-
robe ermittelt, die man mit Königswasser behandelte, den
it dem Unlöslichen abgeschiedenen Schwefel für sich und
us der Lösung als schwefelsauren Baryt bestimmte.

Das Resultat war

S . . .	27,48
Sb . . .	24,85
Ag . .	13,57
Cu . . .	22,62
Fe . . .	4,80
Zn . . .	4,65
Pb . . .	1,43
Quarz .	0,34
	99,74

Arsenik und Quecksilber waren nicht anwesend.

Die Zusammensetzung dieses Minerals stimmt also mit
dem gleichen von anderen Fundorten gut überein, entspre-
chend der Formel $4\left\{\begin{matrix}Cu\\Ag\\Fe\\Zn\\Pb\end{matrix}\right\}S + SbS_3$. Doch scheint dem Vf.
das Kupfer als CuS da zu sein.

Die mit dem Polytelit gleichzeitig auftretenden Minera-
lien sind Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies, Zinkblende,
Quarz, Dolomit, Spatheisenstein.

tigung seiner Zusammensetzung den Namen *Cyannaphtyl* vorschlage. Die Verbindung war jedoch noch mit erheblichen Mengen Naphtalins und endlich mit etwas Chlorblei (von den Bleiröhren des Apparates herrührend) verunreinigt. Die Reaction war gleichwohl der Hauptsache nach in derselben Weise von Statten gegangen, wie bei dem Anilin und Toluidin, deren Verhalten ich in meinem früheren Aufsatze ausführlich angegeben habe.

Es war aus dem primären Naphtylaminoxalat zunächst Naphtylformamid entstanden

$$\left.\begin{matrix}(C_2O_2)'' \\ H_2\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_{10}H_7 \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}CHO \\ C_{10}H_7 \\ H\end{matrix}\right\}N + H_2O + CO_2,$$

welches sich unter Abspaltung eines Wassermoleküls in Cyannaphtyl verwandelt hatte:

$$\left.\begin{matrix}CHO \\ C_{10}H_7 \\ H\end{matrix}\right\}N = C_{10}H_7CN + H_2O.$$

Die Reinigung des Rohproductes bot keine Schwierigkeit. Das Oel wurde zunächst in Aether aufgenommen und auf diese Weise von dem Wasser und einer kleinen Menge auskrystallisirten Bleichlorids getrennt. Nach Verdunsten des Aethers wurde das zurückbleibende Oel für sich destillirt. Erst bei 218 bis 220 war die Andeutung eines constanten Siedepunkts nicht zu verkennen. Die zuerst übergehende Fraction erstarrte alsbald nach dem Erkalten und liess sich an dem Geruch, dem Siedepunkt, dem Schmelzpunkt und den übrigen Eigenschaften ohne Weiteres als Naphtalin erkennen, dem noch kleine Mengen eines höher siedenden, eigenthümlich aromatisch riechenden Productes beigemengt waren. Der Siedepunkt stieg alsdann rasch auf 290 und zwischen 290 und 300° war das ganze übrige Oel als lichtgelb gefärbte Flüssigkeit überdestillirt, welche nach vierundzwanzigstündigem Stehen in einem kalten Zimmer sich in eine weisse Krystallmasse verwandelte. Beim Eintauchen in eine Kältemischung erstarrte das Oel fast augenblicklich und behauptete alsdann auch bei gewöhnlicher Temperatur den starren Zustand. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem die Krystalle mit Leichtigkeit löslich

zusammengesetzt, also
Wassermoleküls aus dem
$C_{11}H_7N$
Die schwer lösliche
tril entsprechende Amid.
Es wurde bereits er
der schwerlöslichen Krys
moniak entbunden habe.
nur von der weiteren
Durch Aufnahme eines zw
Amid offenbar theilweise
Säure verwandelt,
$C_{11}H_9NO + H_2O =$
welches schliesslich durc
unter Ammoniakentwick
salz übergegangen sein
auch nur des Zusatzes v
sung, um reichliche Me
Säure niederzuschlagen,
der Benzoësäure erinnert
rungerungen kaum erwä
lösliche krystallinische
Natriumhydrat unter Am
dig in die neue Säure üb
Von den drei besch
zuletzt erwähnte Säure d
der Ausgangspunkt einer
geben, an Zahl und Mann
reihe nicht nachstehend.
um, die Säure in grösser
war es nicht nöthig, das
stand darzustellen. Das
teres in einem grossen
Natronlauge längere Zeit
Alkoholdämpfe zu verdic
rückzuführen. Als die
hatte, wurde die Flüssig

Wasserstoff	H_2
Methan	$H_2 + CH_2 = CH_4$
Aethan	$H_2 + 2CH_2 = C_2H_6$
Propan	$H_2 + 3CH_2 = C_3H_8$
Naphtan	$C_{10}H_8$
Menaphtan	$C_{10}H_8 + CH_2 = C_{11}H_{10}$

12

14

ch diesem Prin-
ne sich von dem
Menaphtoxylsäure,
lich als *Menaph-*

ngen mittheilen,
ammelt habe.
itril mit grosser
er nicht bezwei-
stoff aufnehmen
gelöst und einige
in der That mit
lem es in einen
nen Körper über-
mmensetzung

enaphtoxylsäure
mit der sie eine
sche Säure. Das
krystallinischer
oniumsalzes mit
setzung ist

krystallisirbare,
ch doppelte Zer-
gereinigt werden

welche unter dem

Noch mögen hier einige Beobachtungen über das *Anhydrid der Menaphtoxylsäure* kurz Erwähnung finden. Es wurde nach dem bekannten Gerhardt'schen Verfahren dargestellt. Ich habe mich mit Vortheil des bei 110° getrockneten Calciumsalzes bedient, welches mit einer aequivalenten Menge des Chlorids gemischt und längere Zeit bei 140° erhalten wurde. Das Product der Reaction wurde zunächst mit Wasser und alsdann mit Alkohol behandelt. Der Rückstand löste sich in einer kleinen Menge siedenden Benzols, welches beim Erkalten das Anhydrid in kleinen prismatischen Krystallen absetzt. Das Anhydrid der Menaphtoxylsäure schmilzt bei 145°; es ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, löst sich aber ziemlich leicht in Aether und in Benzol. Seine Zusammensetzung ist

$$C_{22}H_{14}O_3 = \left.\begin{matrix} C_{11}H_7O \\ C_{11}H_7O \end{matrix}\right\} O.$$

Schliesslich will ich noch zweier Versuche gedenken, die mich mehrfach beschäftigt haben, ohne dass ich bisher im Stande gewesen wäre, sie zum Abschluss zu bringen. Sie betreffen die Darstellung des der Menaphtoxylsäure zugehörigen Aldehyds durch Destillation eines Menaphtoxylates mit einem ameisensauren Salze, und endlich die Ueberführung des Cyannaphtyls in das wasserstoffreichere primäre Monamin der Menaphtanreihe. Ich habe kleine Mengen beider Verbindungen in der Hand gehabt, allein es erleiden so beträchtliche Quantitäten Materials anderweitige Umsetzungen, dass ich bis jetzt weder den Aldehyd noch das Monamin habe charakterisiren können.

Die Säure, von der ich in der vorstehenden Note ein Bild zu geben versucht habe, ist, seit ich die Entdeckung derselben der Akademie mitgetheilt habe, auf einem anderen und offenbar besseren Wege als dem von mir eingeschlagenen erhalten worden. Durch Destillation von naphtalinsulfosaurem Kalium und Cyankalium hat V. Merz*) ein Oel erhalten, welches die Zusammensetzung und auch die Eigenschaften der von mir

*) Zeitschr. f. Chem. 1868, p. 33.

durch Behandlung des Naphtylamins mit Oxalsäur
nenen Cyannaphtyls besitzt.

$$C_{10}H_7KSO_3 + KCN = K_2SO_3 + C_{10}H_7CN.$$

Nach den von V. Merz veröffentlichten Angal
ich beide Körper für identisch. Mit Natriumhydrat l
liefert dieses Nitril eine Säure, welche V. Merz *Napl
oxylsäure* nennt. Der von V. Merz ausgesprochene
tung, dass diese Säure mit der von mir beobachte
tisch ist, pflichte ich ebenfalls bei, obwohl noch eini
Abweichungen in unseren Beobachtungen aufzuklä
V. Merz giebt den Schmelzpunkt der von ihm dar
Säure zu 140° an; die von mir untersuchte schmilzt
Der Sicherheit wegen habe ich, nachdem ich die Ar
Merz gelesen hatte, die Bestimmung des Schmelzp
Säure noch mehrmals wiederholt, aber stets mit d
Resultate. Vielleicht würde eine neue Schmelzpunk
mung der aus naphtalinsulfosaurem Kalium dargestell
nach mehrfachem Umkrystallisiren ein übereinstimm
gebniss liefern.

XI.

Ueber Isomerien in der Reihe der Schwefelcya stoffsäure-Aether.

Von

A. W. Hofmann.

(Monatsber. d. Berl. Akad. Jan. 1868.)

1) Das Senföl der Aethylreihe.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen über die
der Nitrile, welche der Akademie in jüngster Zeit
worden, konnten nicht verfehlen, meine Blicke auf a
wandte Körperclassen zu richten, um in ihnen äh
merien aufzusuchen. Die Erwartungen, zu denen ich
reits vor einigen Monaten berechtigt glaubte, haben
fen einer meiner letzten Mittheilungen in folgend
Ausdruck gefunden*):

*) Monatsber. f. 1867, p. 665.

$$\left.\begin{matrix}[(\overset{\shortparallel}{C}S)(C_2H_5)HN] \\ [(C_2H_5)H_2N]H\end{matrix}\right\}S = H_2S + \left.\begin{matrix}(\overset{\shortparallel}{C}S) \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Wird das Diäthylsulfocarbamid mit wasserfreier Ph
phorsäure destillirt, so entwickelt sich schon beim gelind
Erwärmen ein Dampf von stechendem Senföl-Geruch, welc
sich zu einer gelben Flüssigkeit verdichtet. Wasserfreie Chl
wasserstoffsäure wirkt wie die Phosphorsäure. Bei der Rec
fication wird die gelbe Flüssigkeit farblos und zeigt bei 1
einen constanten Siedepunkt. Dieser Körper hat ein dem
Wassers nahezu gleiches specifisches Gewicht und besitzt d
selbe Zusammensetzung, wie das Sulfocyanäthyl, welc
man durch Destillation von Schwefelcyanmetallen mit äth
schwefelsaurem Kalium erhält. Die neue Verbindung bil
sich also, der entsprechenden Phenylverbindung ähnlich, du
Abspaltung von Aethylamin aus dem geschwefelten Däth
harnstoff.

$$\left.\begin{matrix}(\overset{\shortparallel}{C}S) \\ (C_2H_5)_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}(C_2H_5) \\ H_2\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}(\overset{\shortparallel}{C}S) \\ (C_2H_5)\end{matrix}\right\}N.$$

Sie unterscheidet sich aber von dem ihr gleichzusa
mengesetzten Sulfocyanäthyl in allen ihren Eigenschaft
Der Siedepunkt des neuen Körpers liegt um 13 Grade nied
ger als der des bekannten Sulfocyanäthyls; mit der Ha
in Berührung gebracht, erzeugt derselbe einen brennend
Schmerz, sein Geruch ist stechend und reizt zu Thränen, Eig
schaften, welche dem Sulfocyanäthyl nicht angehören.
auffallendsten aber zeigt sich der Unterschied im Verhal
zu den Ammoniaken. Während das gewöhnliche Sulfocy
äthyl von dem Ammoniak und seinen basischen Abkömml
gen gar nicht oder nur schwierig verändert wird, fixirt
neue Körper das Ammoniak und seine Derivate mit der all
grössten Leichtigkeit.

In der That liegt hier eine Verbindung vor, welche s
sowohl ihren physikalischen Eigenschaften, als auch ihr
chemischen Verhalten nach dem Senföl direct an die Se
stellt. Ich habe bei dieser Gelegenheit Will's schöne Ar

r dieses Oel von Ne
ihren, dass, soweit
en, der Parallelismu
kommener ist. Des
e beschriebene Ver
nen *Aethylsenföl* bez

Von den zahlreich
denen ich im Lau
sollen hier nur noc
moniaken kurz erw

Unter dem Einflus
hylsenföl nach kurz
Aethylsulfocarbamid

$$(\overset{\shortparallel}{\mathrm{C}}\mathrm{S})(\mathrm{C_2H_5})$$

cher wie das Thio
vach basische Eige
fsäure löst und mit P
ert. Diese Krystalle
alkohol, weniger lei

Durch Zusammenh
lung zurückgebilde
entstanden war, nä
hwefelte Diäthylharn

$$(\overset{\shortparallel}{\mathrm{C}}\mathrm{S})(\mathrm{C_2H_5})\mathrm{N}\ \cdot$$

Noch habe ich die
Methylamin, das
efelten Methyläthylh

$$(\overset{\shortparallel}{\mathrm{C}}\mathrm{S})(\mathrm{C_2H_5})\mathrm{N} +$$

mit dem Anilin, das
efelten Aethylphen

$$(\overset{\shortparallel}{CS})(C_2H_5)N + (C_6H_5)H_2N = \left.\begin{matrix}(\overset{\shortparallel}{CS})\\(C_2H_5)(C_6H_5)\\H\end{matrix}\right\}N_2$$

dargestellt.

Die erstere Verbindung bildet schöne in Wasser, A
und Salzsäure lösliche Krystalle, welche bei 54° schme

Der gemischte Sulfoharnstoff der fetten und aroma
Reihe ist besonders durch die Leichtigkeit ausgezeichn
welcher er krystallisirt. Er hat mich schon desshalb i
sirt, weil ich ihn mit einer isomeren Verbindung verg
konnte, welche sich bildet, wenn man Aethylamin m
nylsenföl zusammenbringt. Sie ist nicht weniger kr
nisch, unterscheidet sich aber in ihren Eigenschafter
von dem aus Anilin und Aethylsenföl erhaltenen I
Dieser letztere schmilzt bei 145°, während der Schmel
des aus Phenylsenföl und Aethylamin gebildeten Ha
bei 97° liegt. Auch in ihrem Verhalten zu Lösungsmitt
namentlich zur Salzsäure, sind beide Körper durchw
schieden, so dass wir also hier offenbar einen ähnlich
von Isomerie vor uns haben wie sie in der Reihe der
stoffhaltigen Harnstoffe bereits mehrfach beobachtet wo

Um die Ergebnisse dieser Versuche noch weiter
cisiren, habe ich sie in der Methyl- und Amylreihe
holt. Es würde mich zu weit führen, wollte ich im Ei
meine Beobachtungen anführen. Es reicht hin zu be
dass man bei Anwendung von Methylamin statt Aet
die beschriebenen Erscheinungen in derselben Reih
beobachtet wie beim Aethylamin, nämlich Bildung von
sulfocarbaminsaurem Methylamin, von *geschwefeltem D
harnstoff* und endlich von *Methylsenföl*. Letzteres ist e
chend nach Meerrettig riechende Flüssigkeit, welche b
also bei etwa 13° niedriger als das mit ihr isomere Su
methyl, siedet. Die Fähigkeit, mit den Ammoniaken
dungen einzugehen, tritt bei dem Methylkörper nicht
scharf hervor als bei der Aethylverbindung.

In der Amylreihe sind die Erscheinungen scho
weniger bestimmt ausgesprochen. Das *amylsulfocarba*

ler Reihe der

nd ich will
ne Versuche
beiden Subst
ch die in di
rze halber

n des Aethy
bekannt
rbindungen

selbst erstarr
nen Krystall
ethylharnstoff

$\} N_2,$

und Phe-
h in Chlo
lben Nie
e lösen

ain wird die
ylsenföl urspr
carbamid oder

$\left.\begin{matrix} S) \\ H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2.$

Aethylsen
id oder

$\left.\begin{matrix} S) \\ (C_2H_5) \\ H_2 \end{matrix}\right\} N$

rbamid o

$$(\overset{\text{II}}{CS})(C_2H_5)N + (C_6H_5)H_2N = \left.\begin{matrix}(\overset{\text{II}}{CS})\\(C_2H_5)(C_6H_5)\\H\end{matrix}\right\}N_2$$

rgestellt.

Die erstere Verbindung bildet schöne in Wasser, Alkohol ıd Salzsäure lösliche Krystalle, welche bei 54° schmelzen.

Der gemischte Sulfoharnstoff der fetten und aromatischen eihe ist besonders durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit elcher er krystallisirt. Er hat mich schon desshalb interesırt, weil ich ihn mit einer isomeren Verbindung vergleichen onnte, welche sich bildet, wenn man Aethylamin mit Pheylsenföl zusammenbringt. Sie ist nicht weniger krystalliisch, unterscheidet sich aber in ihren Eigenschaften völlig on dem aus Anilin und Aethylsenföl erhaltenen Körper. Dieser letztere schmilzt bei 145°, während der Schmelzpunkt des aus Phenylsenföl und Aethylamin gebildeten Harnstoffs bei 97° liegt. Auch in ihrem Verhalten zu Lösungsmitteln und namentlich zur Salzsäure, sind beide Körper durchweg verschieden, so dass wir also hier offenbar einen ähnlichen Fall von Isomerie vor uns haben wie sie in der Reihe der sauerstoffhaltigen Harnstoffe bereits mehrfach beobachtet worden ist.

Um die Ergebnisse dieser Versuche noch weiter zu präcisiren, habe ich sie in der Methyl- und Amylreihe wiederholt. Es würde mich zu weit führen, wollte ich im Einzelnen meine Beobachtungen anführen. Es reicht hin zu bemerken, dass man bei Anwendung von Methylamin statt Aethylamin die beschriebenen Erscheinungen in derselben Reihenfolge beobachtet wie beim Aethylamin, nämlich Bildung von *methylsulfocarbaminsaurem Methylamin*, von *geschwefeltem Dimethylharnstoff* und endlich von *Methylsenföl*. Letzteres ist eine stechend nach Meerrettig riechende Flüssigkeit, welche bei 120°, also bei etwa 13° niedriger als das mit ihr isomere Sulfocyanmethyl, siedet. Die Fähigkeit, mit den Ammoniaken Verbindungen einzugehen, tritt bei dem Methylkörper nicht weniger scharf hervor als bei der Aethylverbindung.

In der Amylreihe sind die Erscheinungen schon etwas weniger bestimmt ausgesprochen. Das *amylsulfocarbaminsaure*

wasserstoffs

her gezeigt h

n Dianylsulf

ylsenföl erfo

das letztere

men rein

nnen. Sein

teme der Verf

gesprochen

Homologen

ke ist etwas

htig krystalli

lten.

ge, die Gese

per durch

n die angef

nz zweier

tzung der

gestellt

d wir be

r Allyl-

hgewiesen,

Versuche au

en letztgena

wasserstoffs

verschiedene

nschaft gebe

rkettung der

den Schwef

anzunehme

er Methyl

der Meth

in der n

Diese

weise, a

te mir v

ckzukon

kt bleib

einige derselben einer g
Dessgleichen hat Reyn
ciell die des Ferro- und
lysirt und für sie Formel
bereits vor drei Jahren
chungen von Reynoso
die Producte der Einwi
moniakalische Nickel-
zwar habe ich zunächst
nauer untersucht. Die Re
Versetzt man eine mit
beliebigen Nickeloxydul
zu grossem Ueberschuss
seiner oben erwähnten A
lung der ursprünglich in
in eine schwach röthlich
nadelförmiger Kryställch
amethystrothe Farbe un

Bei Anwendung ein
lich verdünnten Lösung,
stalle ziemlich langsam
und es gelingt auf diese
Dimensionen zu erhalten
bung zeigen, als sie bei
Lösungen abgeschieden
Hatte man die Nickelox
moniak versetzt, dass d
standenen Niederschlag
nun Ferrocyankalium hi
weisser Niederschlag, d
Zusatz von Ammoniak zi
Körper verwandelt, wie
niak enthaltenden Lösun
Derselbe grünlich-weiss
wenn man eine, die ge
enthaltende Flüssigkeit

*) Compt. rend. t. 40, 4

gewissen organischen Verbindungen als Ra
en wurde.

Hiernach erscheint die ursprüngliche far
asse als ein Gemenge aus Einfach-Schwefelc
örper von der Zusammensetzung des Xanthan
as Gelbwerden derselben dadurch bedingt zu
anthan aus seinem (in Schwefelkohlenstoff) l
sen Zustand in seine unlösliche (orangeroth
bergeht, was bei gewöhnlicher Temperatur
rwärmen schneller (und zwar unter einer s
mations-Erscheinung) stattfindet.

Die orangerothe Verbindung ist vollkomm
geschmacklos und vollkommen unlöslich sow
als auch in Alkohol, Aether und Schwefelkol
concentrirter Schwefelsäure wird sie mit ge
aufgelöst und durch Wasser aus dieser Lösung,
unverändert, wieder gefällt. Beim Erhitzen i
Retorte giebt sie Schwefel und Schwefelkohle
licher Menge aus unter Hinterlassung eines sch
schwefelfreien, äusserlich dem Mellon ähnl
welches sich beim stärkeren Erhitzen vollständig
Producte zersetzt. Mit der näheren Unters
Körpers ist der Verfasser eben beschäftigt.

XIII.

Beiträge zur Kenntniss der Verbindunge Cyanmetalle mit Ammoniak.

Von

Dr. Wilh. Fried. Gintl,
Assistenten am k. k. chemischen Laboratorium der Universi

(a. Ausz. a. d. 57. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Ak
zu Wien. März 1868.)

Die Existenz von Verbindungen des Amm
paarten Cyanmetallen wurde bereits von Bunse
und anderen nachgewiesen, und namentlich

* Poggendorff, Ann. d. Physik u. Chem. 34,

arter Cyanmeta

chuss behande
gezogene Nick
niakzusatz erh
nannten Körper
Niederschläge z
herrschen der e
schen Grün und V
h Säuren werden
salzlösungen erha
nehmen bei genüg
blassapfelgrüne Fa
ch-Cyaneisen-Nick
, zukommt, währe
Ammoniak in die c
n überführen lässt.
Einwirkung von F
Nickeloxydulsalzlösun
ese der hier entsteh
chst eine grössere M
rbindung dar. Ich ver
von schwefelsaurem Ni
nem, auf geeignete W
, Arsen, Eisen, Zink u
rat in einer zureichen
uskrystallisiren lassen, e
10fachen Volumen von
iew.) versetzt, und die so
te Flüssigkeit mit einem
mt. Es wurde nunmehr ei
ssigkeit betragende Menge
n reinem Ferrocyankalium
n einem wohlbedeckten Gefäs
circa 24 Stunden hatten sich
mitunter zolllange, spiessige
amethystrother Farbe abgese
einem Filter gesammelt, mi
waschen und endlich zwisch
wiederholt und so lange gep

umal wenn man durch Anwendung von concentrirter Schwefelsäure für eine kräftige Wasserentziehung gesorgt hat, eben uch in jene braune Verbindung *) über, wie sie ausserhalb es Vacuums durch Erwärmen resultirt. Dagegen habe ich inen Uebergang derselben in die oben erwähnte blaue Verindung bei den Veränderungen im Vacuum nie beobachtet.

Wasser und verdünnte Säuren verändern sowohl die ursprünglich violette Verbindung, als auch zum Theile deren Zersetzungsproducte sehr rasch. So entsteht durch Einwirkung von Wasser auf die violette Verbindung sowohl als auch auf den erwähnten blauen Körper jene grüne Verbindung, wie sie beim Liegen der ursprünglichen Verbindung an der Luft oder über Schwefelsäure im Vacuum zu Stande kommt, während verdünnte Säuren sowohl die ursprüngliche violette, als auch die erwähnte blaue, so wie die grüne und braune Verbindung durch Entziehung von Ammoniak in gewässertes Einfach-Cyaneisen-Nickel verwandeln. Weder ersteres noch letztere bringen sonach die Verbindung in Lösung, dagegen ist in ammoniakhaltigem Wasser, durch welches, wenn dessen Ammoniakgehalt zureichend ist, sämmtliche Zersetzungspro-
e ursprüngliche Verbindung zurückverwan-
merklich löslich. Der Grad ihrer Löslich-
dem Masse ab, als der Ammoniakgehalt
nimmt, so dass in einem mit Ammoniakgas
Wasser sich eben auch nur Spuren der Ver-
erhalten. Concentrirte Schwefelsäure färbt
rch Wasserentziehung sehr rasch braun und
ach längerer Einwirkung, zumal bei gleich-
n unter Entwicklung von schwefliger Säure
g. Eben so wirkt schmelzendes doppelt
li. Aetzende Alkalien entwickeln aus der

orsichtiges Trocknen in der Wärme oder im Vacuum
aus der violetten Verbindung dargestellte braune
m Grade hygroskopisch und färbt sich durch Wass-
sch grün. Dieses Verhalten ist völlig geeignet,
Umständen eine praktische Verwendung in der
fen, in der man etwa wasserfreies schwefelsaures
ndung bringt.

Verbindungs

p.C.

ung sehr nah
alysen jener
er violetten
s, der durch
ederschlages
ten Lösung
erhalten wer
r Körper mit

besteht.

Körpers b
tur oder
im Vacuu
erbindu
stanzen
hiedene
einer d
tanz Zahle
)+N H$_3$ +
setzung von

dingt durc
lich geri
entspric
von Am

ngen zu
eln durc

y + 2(N
0;

$FeCy + 2(NiCy) + 6NH_3 + 9H$
$NH_3 + 9HO$ und
$FeCy + 2(NiCy) + 4NH_3 + 4H$
$NH_3 + 4HO$ und
$FeCy + 2(NiCy) + NH_3 + 9HO$
$NH_3 + 4HO$ un

Demgemäss müsste der Gewic
Verbindung beim Uebergang in di
der, den sie beim Uebergang in di
betragen. Es müsste ferner die bla
gang in die braune 19,02 p.C., die
ben Ende 17,17 p.C. an Gewicht ve
die ich in Bezug hierauf anstellte,
ziemliche Uebereinstimmung der g
berechneten, und es scheint mir bi
lose Bestätigung für die Richtigkei
zu liegen.

Die Resultate meiner Arbeiten
Analysen betrifft, wenig mit den An
Reynoso hat für sein „Eisencyann
höchsten Ammoniakgehalte die F
$5NH_3 + 4HO$. Für jenes mit ein
gehalt die Formel FeCy + 2(NiCy)
welche beide sich mit den Ergebnis
wohl in Einklang bringen lassen. I
weisen zu müssen, dass Reynoso
stellung des Materials für die Analy
bei der leichten Veränderlichkeit
Verbindung von durchgängig glei
halten haben kann.

XIV.

Zur Geschichte des Benylens.

Von
A. Bauer und E. Verson.

(Aus d. 57. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wi
Februar 1868.)

Reboul und Truchot*) haben kürzlich die Meinu
ausgesprochen, dass neben der Acetylenreihe C_nH_{2n-2}, wel
mit dem Acetylen beginnt, eine parallele Reihe isomerer K
lenwasserstoffe existirt, deren Constitution durch die For

$$\left.\begin{matrix}C_nH_{2n-1}\\C_nH_{2n-1}\end{matrix}\right\}$$

ausgedrückt ist, welche andeuten soll, dass sie durch das
sammentreten zweier identischer Kohlenwasserstoff-Radi
gebildet sind. Es ist einleuchtend, dass, wenn diese An
richtig ist, nur jenen Gliedern der Acetylenreihe eine iso
Verbindung der neuen Reihe entsprechen kann, in welc
eine gerade Zahl ist.

Im Verlaufe ihrer Untersuchung kommen Rebo
Truchot noch zu dem Schlusse, dass das von einem vo
seinerzeit entdeckte Rutylen $C_{10}H_{18}$ nicht ein Homolo
Hexoylens und Acetylens, sondern des von Würtz ent
Diallyls

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}$$

sei, also in die neue, dem Acetylen parallele Reihe
lenwasserstoffen gehöre.

Eine wesentliche Unterstützung findet diese A
rin, dass es den genannten Chemikern gelang, a
amerikanischen Erdöl vorkommenden Decylwasser
Kohlenwasserstoff von der Formel $C_{10}H_{18}$ darzust
cher Decenylen genannt wurde und welcher von
ten Chemikern für das wahre Homologe des He
halten wird.

*) Compt. rend. t. 65, 73; Ann. d. Chem. 144
**) Dies. Journ. 96, 220.

Substanz gaben 0,3622 Grm. Wasser und 0,9274 Grm. Kohle
säure. II. 0,2130 Grm. Substanz gaben 0,2585 Grm. Wass
und 0,6706 Grm. Kohlensäure. 100 Theile enthalten demna

	Gef. I.	Gef. II.		Ber.
Kohlenstoff . .	85,79	86,61	C_{15}	86,54
Wasserstoff . .	13,65	13,47	H_{28}	13,96
	99,44	100,08		100,00

Diese Resultate stimmen also sehr nahe mit der für d
sogenannte Benylen berechneten Formel überein, und es
dieser Kohlenwasserstoff nach folgender Gleichung:

$$\mathrm{C_{15}H_{30}Br_2 + 2KOH = 2KBr + C_{15}H_{28} + 2H_2O}$$

aus dem Triamylenbromid entstanden, somit auf diese
Weise aus Triamylen gebildet worden, wie das Rutylen
Diamylen.

Das Benylen hat bei 0° eine Dichte von 0,9114 und
bindet sich mit Brom ebenso energisch wie das Rutylen
wie die Kohlenwasserstoffe der Amylenreihe selbst, und b
ein Bromid von der Formel: $C_{15}H_{28}Br_2$.

Lässt man auf dieses eine alkoholische Kalilösun
wirken, so wird es sehr schnell unter Abscheidung von
kalium zersetzt, und verfährt man weiter genau so
der Bereitung von Benylen aus Triamylen (s. oben) ang
wurde, so erhält man einen bei etwa 220° C. siedende
lenwasserstoff, der der Analyse unterworfen, folgend
tate lieferte:

0,3554 Grm. Substanz gaben 0,413 Grm. Wasser un
Grm. Kohlensäure.

100 Theile enthalten demnach:

	Ber.		Gef.
Kohlenstoff . .	86,74	C_{15}	12,63
Wasserstoff . .	12,91	H_{26}	87,37
	99,65		100,00

Dieser Kohlenwasserstoff ist demnach nach
$C_{15}H_{26}$ zusammengesetzt. Derselbe besitzt einen
eigenthümlichen Geruch, ist leichter als Wasser
in Alkohol und Aether.

Aus den angeführten Versuchen geht herv
Benylen aus Triamylen auf dieselbe Weise,

:utylen aus Diamylen, und es ist gewiss wenig wahrscheinlich, dass die beiden Kohlenwasserstoffe Benylen und Rutylen in zwei verschiedene homologe Reihen zu stellen sind, zumal ihr Verhalten gegen Brom ein ganz ähnliches ist, was allerdings nur beweist, dass beide zweiatomige Kohlenwasserstoffe sind.

Betrachtet man mit Reboul und Truchot das Rutylen als einen dem Diallyl homologen Kohlenwasserstoff, so kann man allerdings nicht das Benylen als denjenigen Körper betrachten, welcher zum Triamylen in derselben Beziehung steht wie das Rutylen zum Diamylen. Nimmt man diese Anschauungsweise über die Constitution der genannten Kohlenwasserstoffe an, so dürfte es zweckmässig erscheinen, die Zusammensetzung des Benylen durch die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_5H_9 \\ C_5H_{10} \\ C_5H_9 \end{matrix}\right\}$$

auszudrücken.

Diese Formel sagt, dass im Benylen zweimal der Rest C_5H_9 vorhanden ist und durch C_5H_{10}, dem zweiatomigen Amylen, zusammengehalten wird. Das Benylen stellt demnach eine Verbindung des Amylens mit Rutylen dar.

Es ergeben sich demnach unter diesen Körpern die durch folgende Zusammenstellung veranschaulichten Beziehungen:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_5H_{10} \end{matrix}\right\}}_{\text{Diamylen}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_5H_9 \\ C_5H_9 \end{matrix}\right\}}_{\text{Rutylen}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_5H_{10} \\ C_5H_{10} \\ C_5H_{10} \end{matrix}\right\}}_{\text{Triamylen}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_5H_9 \\ C_5H_9 \end{matrix}\right\} C_5H_{10}.}_{\text{Benylen}}$$

XV.

Die Amine des Benzylalkohols.

Die von Cannizzaro entdeckten Amine des Benzyls hat Limpricht ausführlich untersucht und giebt darüber folgende Notizen (Ann. d. Chem. u. Pharm. 144, 304).

Die Darstellung geschah durch Behandlung des Chlorbenzyls mit weingeistigem Ammoniak in zugeschmolzenen

Röhren bei 100°. Es bilden sich stets gleichzeitig alle d
Monoamine und zwar in geringster Menge das Benzylam
und in sehr schwankenden Verhältnissen das Bi- und T
Benzylamin. Man trennt sie von einander als salzsaure Sal
von denen das des Tribenzylamins am schwersten, das d
Benzylamins am leichtesten in Weingeist, das des Tribenz
amins fast gar nicht, das des Bibenzylamins ziemlich leic
in siedendem Wasser sich lösen.

Tribenzylamin, $(C_7H_7)_3N$, aus der heissen alkoholisch
Lösung des salzsauren Salzes durch Natronlauge und Was
abgeschieden, bildet grosse weisse Blätter oder Nadeln; l
sich leicht in Aether und heissem, schwer in kaltem We
geist, nicht in Wasser. Schmelzpunkt 91°, unverändert de
lirbar in geringer Menge und bei raschem starken Erhitz
sonst zersetzt es sich unter Destillation von Toluol.

Das *Nitrat*, $(C_7H_7)_3N . NHO_3$. Durchsichtige Krys
von 124° Schmelzpunkt. Man bereitet es aus der weingeis
Lösung der Base durch Zusatz von wenig Salpetersäure
freiwilliges Verdunsten. Starke Salpetersäure zerstör
Tribenzylamin und Wasser fällt harzähnliche Massen.

Salzsaures Tribenzylamin, bei 250° in einem tro
Chlorwasserstoffstrom erhalten, zerlegt sich in Chlor
und salzsaures Bibenzylamin. Das Chlorbenzyl erken
am leichtesten daran, dass es mit weingeistigem Am
Krystalle von Tribenzylamin giebt.

Brom, Wasser und Tribenzylamin geben bei
liren Bromwasserstoff, bromwasserstoffsaures Bibe
und Bittermandelöl. Analog ist die Zersetzung mit J
dagegen die Base mit Brom in Aether gelöst beh
entsteht eine gelbe amorphe Verbindung, $((C_7H_7)_3N$
mit Wasser in Bittermandelöl, Brom, Bromwass
bromwasserstoffsaures Bibenzylamin zerfällt:

$$((C_7H_7)_3N)_2Br_6 + 2H_2O = 2C_7H_6O + 2Br + 2\ldots$$
$$2(C_7H_7)_2HN . HBr.$$

Wasserfreie Schwefelsäure giebt mit dem Tr
eine saure Masse, die braune Barytsalze beim
liefert. Rauchendes Vitriolöl löst die Base färb

welches mit Salzsäure aus Weingeist warzenförmige K
stalle, $(C_7H_7)_2 . C_2H_5N . HCl$, giebt.

Auf ähnliche Weise wie Bi- aus Tri-Benzylamin, bil
sich auch Mono- aus Bi-Benzylamin, aber viel unvollständig

Mit rauchender Schwefelsäure verwandelt sich das
benzylamin in eine unkrystallisirbare Säure, deren Barytsa
$C_{14}H_{13}NS_2O_6Ba$, in warzenförmigen Krystallen erhalten w
den kann.

Mit Chlorcyan zerlegt sich das Bibenzylamin in s
Hydrochlorat und in *Cyanbibenzylamin*, $C_{14}H_{14}CyN$, welc
aus Aether in grossen blättrigen bei 53—54° schmelzend
in Wasser unlöslichen Krystallen anschiesst.

Gegen Anilin und Arsensäure verhält sich das Bi-
Tribenzylamin.

Benzylamin, $(C_7H_7)H_2N$, ist eine wasserhelle, eigenth
lich riechende Flüssigkeit von 0,99 spec. Gew. bei 14°
183° (corrig.) Siedepunkt, in Wasser, Aether und Wein
äusserst leicht löslich, an der Luft schnell Kohlensäur
ziehend. — Das leicht lösliche *Hydrochlorat* krystallis
dünnen Blättern oder Warzen und giebt mit Platinc
allmählich einen gelben krystallinischen Nieders
$(C_7H_9H_2N . HCl)_2 . PtCl_4$. Das Hydrobromat gleich
vorigen.

Mit rauchender Schwefelsäure giebt das Benzylam
Säure, deren Kalksalz $C_7H_8NSO_4Ca$ kleine Warze
und leicht in Wasser löslich ist.

Gegen Anilin und Arsensäure verhält es sich
vorigen Amine.

XVI.

Ueber toluolschweflige Säure.

Im Anschluss an ihre früheren Untersuchu
Journ. 102, 252) theilen R. Otto und O. v. Grub
weitere Beobachtungen mit (Ann. d. Chem. u. Phar
Phosphorchlorid und toluolschweflige Säure Na
heftig auf einander, die erstarrte gelbliche Masse

ei Behandlung mit Wasser Sulfotoluolchlorür, welches aus ether in schönen Krystallen erhalten wird. Daneben findet ich ein ölförmiges Product, welches bei der Ueberführung es rohen Sulfotoluolchlorürs in sulfotoluolsaures Kali verittelst Kalilauge ungelöst bleibt. Die Vff. haben es nicht äher untersucht.

Natriumamalgam ist ohne Wirkung auf toluolschweflige Säure. Wenn toluolschweflige Säure mit Wasser auf 120 bis 130° erhitzt wird, enthalten die Röhren eine Krystallmasse und eine Flüssigkeit. Erstere besteht aus dem Oxybenzylbisulfür (dies. Journ. 98, 110), letztere aus Sulfotoluolsäure. Die Zersetzung veranschaulicht sich demnach so:

$$3C_7H_8SO_2 = C_{14}H_{14}S_2O_2 + C_7H_8SO_3 + H_2O,$$

und das Wasser hat keinen Theil daran. Ueber 160° darf man die Erhitzung mit Wasser nicht treiben, sonst springen die Röhren und es entweicht schweflige Säure als Zeichen tieferer Zersetzung.

Zersetzungen des Oxybenzylbisulfürs.

Brom und Wasser verwandeln das Oxybenzylbisulfür in eine gelbe krümlige Masse, die aus heissem Benzol (käuflichem) in kleinen rhombischen Krystallen sich ausscheidet, $C_{14}H_{13}BrS_2O_2$ = *Monobromoxybenzylbisulfür*. Diese ist in Wasser nicht, in heissem Aether leicht löslich, zersetzt sich mit Alkohol und auch mit Kalilauge, eben so mit wässerigem Ammoniak. Durch letzteres entsteht Bromammonium und Sulfotoluolamid, $\left.\begin{matrix}C_7H_7SO_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$, und zwar höchst wahrscheinlich so, dass zuerst das Amid der toluolschwefligen Säure und daraus das der Toluolschwefelsäure sich bildet (durch Sauerstoff der Luft). — Gegen Brom verhält sich in reinem Aether gelöstes Oxybenzylbisulfür anders.

Mit Phosphorchlorid liefert das Oxybenzylbisulfür eine gelbliche, später erstarrende Flüssigkeit, die mit Wasser krystallinisch wird, wie Sulfotoluolchlorür riecht und mit Kalilauge Chlorkalium, toluolschwefligsaures Kali und Metabenzylbisulfür giebt.

Toluolschwefligsaures Kali mit Kalihydrat bei 250—3
destillirt, giebt Toluol und schwefligsaures Kali.

Toluolschweflige Säure wird durch *rauchende Salpetersä*
in Nitrosulfotoluolsäure und ein weisses krystallinisches Pulv
$C_{21}H_{22}N_2S_3O_6$, verwandelt. Dieses ist unlöslich in Wass
wenig löslich in heissem Alkohol, leicht in siedendem kä
lichen Benzol und krystallisirt daraus in harten glasglänz
den bei 190° schmelzenden Tafeln. Die Vff. meinen, es
Diazotrisulfotoluolhydrür.

Aus dem Filtrat wurde nach Entfernung der Salpet
säure und Sättigung mit Baryt der nitrosulfotoluolsaure Ba
in glänzenden rhombischen Tafeln, $C_{14}H_{12}(NO_2)_2BaS_2O_6$
$2H_2O$, gewonnen.

Auch durch salpetrige Säure kann die Umwandlung
toluolschwefligen Säure in die erwähnten Producte bew
stelligt werden und zwar viel günstiger in Bezug auf die
beute. In beiden Fällen ist die Zersetzung folgende:

$$5(C_7H_8SO_2) + 4NO_2 = C_{21}H_{22}N_2S_3O_6 + 2C_7H_7(NO_2)SO_3 + 2H_2O;$$

$$4(C_7H_8SO_2) + 2N_2O_3 = C_{21}H_{22}N_2S_3O_6 + C_7H_7(NO_2)SO_3 + H_2O + NHO_2.$$

Wenn aber die Einleitung der salpetrigen Säure
weingeistige oder wässerige Lösung der toluolschw
Säure unter starker Abkühlung geschieht, so ver
Zersetzung anders. Es bildet sich dann eine aus W
in schönen Nadeln krystallisirende stickstoffhaltig
dung, die nachmals bei weiterer Einwirkung der s
Säure in die obige Azoverbindung übergeht.

Nitrosulfotoluolchlorür entsteht beim Erwärme
Molekule Phosphorchlorid und nitrosulfotoluolsaur
Es ist ein in Wasser unlösliches gelbliches Oe
Aether, Benzol und Alkohol löslich.

Durch wässeriges Ammoniak geht es in Ni

$\left.\begin{matrix} C_7H_6(NO_2)SO_2 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N$ über, welches in glän
amid,

seitigen rhombischen Prismen anschiesst, leic
Wasser und Alkohol löslich. Schmelzpunkt 1

Verbindungen Wasserstoff zu entziehen un

Die Endreaction ist demnach folgende

$$C_{2n}H_{2n} + 2HJ = C_{2n}H_{2n+2} +$$

2) Kohlenwasserstoffe der Acetylenreih
werden zuerst in Jodhydrate umgewandelt,

$$C_4H_2 + 2HJ = C_4H_2(2HJ)$$

darauf in Hydrüre (Formencarbüre),

$$C_4H_2(2HJ) + 2HJ = C_4H_6 +$$

Die Endreaction ist demnach folgende

$$C_{2n}H_{2n-2} + 4HJ = C_{2n}H_{2n+2}$$

3) Kohlenwasserstoffe der Formenreihe,
können, da sie mit Wasserstoff gesättigt si
serstoffsäure nicht angegriffen werden, was
6. und 10. Glied der Reihe bestätigte.

II. Alkohole.

Die Jodwasserstoffsäure wandelt die Al
bekannt, in jodwasserstoffsaure Aether um
Einwirkung sich in Kohlenwasserstoffe der
setzen. So verhalten sich

1) die einatomigen Alkohole z. B. wi
Alkohol,

$$C_4H_6O_2 + 2HJ = C_4H_6 + J_2 +$$

2) die mehratomigen Alkohole wie da

$$C_6H_8O_6 + 6HJ = C_6H_8 + 3J_2 +$$

III. Aetherarten.

1) Die von einer Wasserstoffsäure de
werden in Hydrüre übergeführt, was s
Körpern erwies:

Jodäthyl (glycol dijodhydrique), C_4H_5J,
hydrür, C_4H_6;

Jodallyl, C_6H_5J, wird zu Propylenhyd
Jodäthylen (glycol diiodhydrique), C_4H
Brom- und Chloräthylen, $C_4H_4Br_2$ un
zu C_4H_6 umgewandelt.

2) Die von Sauerstoffsäuren abstamm
legen sich anfangs, indem sich Sauerstoffsä
ein jodwasserstoffsaurer Aether sich bildet
Jodwasserstoffsäure auf beide Körper ein.

nahme gemacht, so dass die Methode mit Recht als allgemei
bezeichnet werden kann.

Sie besteht darin, den organischen Körper mit ein
grossen Ueberschuss von Jodwasserstoffsäure in einer zug
schmolzenen Glasröhre auf 275° 10 Stunden lang zu erhitz

Die Jodwasserstoffsäure muss in wässeriger kalt g
sättigter Lösung von *dem spec. Gew.* 2 angewendet werd
Den Druck, der sich unter diesen Umständen entwicke
schätze ich auf etwa 100 Atmosphären. Je weniger reich
Verbindung an Wasserstoff ist, desto grösser muss der Ueb
schuss der Jodwasserstoffsäure sein. So genügen 20—30 T
auf 1 Th. eines Alkohols oder einer fetten Säure, währ
aromatische Stoffe 80—100 Gewth. fordern, Indigblau
kohlenartige Stoffe noch mehr. Die reducirende Kraft
Jodwasserstoffsäure erklärt sich aus der Zersetzbarkeit
wässerigen Lösung derselben bei 275° und schon unter d
Temperatur. Die Menge, die hierbei zersetzt wird, ist
schwankend und richtet sich nach den vorhandenen Kör

Ich habe nur die Endproducte der Hydrogenation u
sucht, muss aber erwähnen, dass durch Anwendung ein
ringeren Menge von Jodwasserstoffsäure oder einer w
concentrirten oder durch niederere Temperatur alle Zwi
producte der Reduction erhalten werden können, v
speciell bei den aromatischen Stoffen zeigen will.

I. Theil. Reihe der Fettstoffe.

Hierunter verstehe ich die dem Formen homolo
lenwasserstoffe, das Aethylen und Acetylen, sowi
kohole, Aether, Aldehyde und Säuren, die davon a

I. Kohlenwasserstoffe.

1) Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe, C_n
Kohlenwasserstoffe werden anfangs in jodwas
Aether übergeführt. Die Reaction geht in der K
schneller aber noch beim Erwärmen auf 100°
;

$$C_4H_4 + JH = C_4H_5J$$

bei weiterer Einwirkung verwandeln sich di
Hydrüre, d. h. in Formencarbüre, so z. B. das Jo

$$C_4H_5J + HJ = C_4H_6 + J_2$$

übergeführt, das bei 69° flüchtig, alle Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs aus den Steinölen zeigte:

$$C_{12}H_6 + 4H_2 = C_{12}H_{14}.$$

Gleichzeitig entsteht hierbei auch eine kleine Menge von Propylenhydrür:

$$C_{12}H_6 + 5H_2 = 2C_6H_8.$$

Letzterer Kohlenwasserstoff hat sich direct aus dem Benzol gebildet; denn wurde Hexylenhydrür aus Benzol bereitet und von neuem mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, so zeigte sich keinerlei Veränderung.

b) Bei Anwendung von 20 Th. Jodwasserstoffsäure ist die Reaction eine andere, das Benzol wird, wie ich mich durch die Analyse überzeugt habe, nach folgender Gleichung zersetzt:

$$C_{12}H_6 + 3HJ = C_6H_8 + 3C_2 + H + J_3.$$

Auch bei der Einwirkung von 20 Th. Jodwasserstoffsäure auf alle anderen aromatischen Stoffe, erzeugt sich Propylenhydrür und Kohlenstoff, aber unter Bildung von Zwischenproducten.

2) Gechlorte Derivate. $C_{12}H_5Cl$, $C_{12}Cl_6$ und $C_{12}H_6Cl_6$ geben mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure Benzol. Besonders letzterer Fall ist sehr merkwürdig.

3) Toluol, $C_{14}H_8$, wandelt sich durch 10 Th. Jodwasserstoffsäure gänzlich in Heptylenhydrür, $C_{14}H_{16}$, um, welches zwischen 94 und 96° siedet:

$$C_{14}H_8 + 4H_2 = C_{14}H_{16}.$$

Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure giebt es Propylenhydrür und Kohle:

$$C_{14}H_8 + 2HJ = C_6H_8 + 4C_2 + H_2 + J_2.$$

4) Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, giebt a) mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure als normales Product Heptylenhydrür, $C_{14}H_{16}$:

$$C_{14}H_6O_4 + 7H_2 = C_{14}H_{16} + 2H_2O_2,$$

und Hexylenhydrür in grösserer Menge, was von der vorgängigen Zersetzung der Benzoësäure in Kohlensäure und Benzol herrührt.

b) Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure, Benzol und Toluol, letzteres als normales Product:

$$C_{14}H_6O_4 + 6HJ = C_{14}H_8 + 2H_2O_2 + 3J_2.$$

5) Benzaldehyd, $C_{14}H_6O_2$, giebt mit 20 Th. Jodwasser-

IV. Chlorderivate der Kohlenwasserstoffe.

Sie werden in Kohlenwasserstoffe der Formenreihe
gewandelt, ähnlich den Verbindungen C_4H_5J, C_6H_5J, C_4H
$C_4H_4Br_2$ etc. So wird C_4Cl_6 in Aethylenhydrür, C_4H_6, ü
geführt. Diess ist die äusserste Gränze.

V. Aldehyde.

Man erhält als Hauptproduct das dem Aldehyd ents
chende Formencarbür

1) bei den normalen Aldehyden, wie Acetaldehyd,

$$C_4H_4O_2 + 4HJ = C_4H_6 + 2J_2 + H_2O_2;$$

2) bei den Acetonen wie bei dem gewöhnlichen Ac

$$C_6H_6O_2 + 4HJ = C_6H_8 + 2J_2 + H_2O_2.$$

Der normale Kohlenwasserstoff wird bei den React
stets von kleinen Mengen niederen homologen Kohlenw
stoffen, vielleicht auch von höheren, begleitet, die als Pr
von secundären Reactionen zu betrachten sind.

VI. Säuren.

Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf di
nischen Säuren ist von allen den genannten die
würdigste.

1) Die einbasischen oder eigentlichen fetten
$C_{2n}H_{2n}O_4$, werden in Hydrüre umgewandelt, indem
stoff für ein gleiches Volumen Sauerstoff substitu
So entsteht aus der Essigsäure, $C_4H_4O_4$, die Verbind
aus der Buttersäure, $C_8H_8O_4$, der Körper C_8H_{10}. Di
säure, $C_6H_6O_4$, giebt ein analoges Product. Die A
macht eine Ausnahme, indem sie sich bei Geg
Säuren schon unter 275° in Wasser und Kohleno

2) Die zweibasischen Säuren, $C_{2n}H_{2n-2}O_8$, w
falls in Hydrüre übergeführt, vorausgesetzt, d
Zersetzung mit der Jodwasserstoffsäure auf 275
den können. So liefert die Bernsteinsäure, C_8
hydrür, C_8H_{10}.

II. Theil. Reihe der aromatischen

1) Benzol, $C_{12}H_6$. — a) Das Benzol wi
Jodwasserstoffsäure fast gänzlich in Hexyl

rgeführt, das bei 69° flüchtig, alle Eigenschaften
hlenwasserstoffs aus den Steinölen zeigte:

$$C_{12}H_6 + 4H_2 = C_{12}H_{14}.$$

Gleichzeitig entsteht hierbei auch eine kleine Meng
opylenhydrür:

$$C_{12}H_6 + 5H_2 = 2C_6H_8.$$

Letzterer Kohlenwasserstoff hat sich direct aus dem
l gebildet; denn wurde Hexylenhydrür aus Benzol be
d von neuem mit Jodwasserstoffsäure erhitzt, so zeigt
einerlei Veränderung.

b) Bei Anwendung von 20 Th. Jodwasserstoffsäu
ie Reaction eine andere, das Benzol wird, wie ich mich
ie Analyse überzeugt habe, nach folgender Gleichung zer

$$C_{12}H_6 + 3HJ = C_6H_8 + 3C_2 + H + J_3.$$

Auch bei der Einwirkung von 20 Th. Jodwasserstoff
uf alle anderen aromatischen Stoffe, erzeugt sich Pro
ydrür und Kohlenstoff, aber unter Bildung von Zwi
producten.

2) Gechlorte Derivate. $C_{12}H_5Cl$, $C_{12}Cl_6$ und C_{1}
geben mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure Benzol. Bes
letzterer Fall ist sehr merkwürdig.

3) Toluol, $C_{14}H_8$, wandelt sich durch 10 Th. Jodw
stoffsäure gänzlich in Heptylenhydrür, $C_{14}H_{16}$, um, w
zwischen 94 und 96° siedet:

$$C_{14}H_8 + 4H_2 = C_{14}H_{16}.$$

Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure giebt es Propylen
und Kohle:

$$C_{14}H_8 + 2HJ = C_6H_8 + 4C_2 + H_2 + J_2.$$

4) Benzoësäure, $C_{14}H_6O_4$, giebt a) mit 80 Th. Jodw
stoffsäure als normales Product Heptylenhydrür, $C_{14}H_{1}$

$$C_{14}H_6O_4 + 7H_2 = C_{14}H_{16} + 2H_2O_2,$$

und Hexylenhydrür in grössererer Menge, was von d
ringigen Zersetzung der Benzoësäure in Kohlensäu
Benzol herrührt.

b) Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure, Benzol und
letzteres als normales Product:

$$C_{14}H_6O_4 + 6HJ = C_{14}H_8 + 2H_2O_2 + 3J_2.$$

5) Benzaldehyd, $C_{14}H_6O_2$, giebt mit 20 Th. Jod

Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure wird das Styrolen fast gänzlich in Styrolenhydrür umgesetzt, was wahrscheinlich mit dem Aethylphenyl von Fittig identisch ist,

$$C_{12}H_4(C_4H_4) + H_2 = C_{16}H_{10} = C_{12}H_4(C_4H_6).$$

Gleichzeitig bildet sich durch Zersetzung etwas Benzol,

$$C_{12}H_4(C_4H_4) + 2H_2 = C_{12}H_6 + C_4H_6.$$

3) Aethylbenzol (Aethylphenyl), $C_{16}H_{10} = C_{12}H_4(C_4H_6)$. Mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure giebt dieser Kohlenwasserstoff langsam Octylenhydrür als Hauptproduct,

$$C_{16}H_{10} + 4H_2 = C_{16}H_{18},$$

und etwas Hexylenhydrür als Zersetzungsproduct,

$$C_{12}H_4(C_4H_6) + 5H_2 = C_{12}H_{14} + C_4H_6.$$

Diesen Versuch habe ich mit dem Bromäthylbenzol wiederholt.

4) Naphtalin, $C_{20}H_8 = C_{16}H_6(C_4H_2) = C_{12}H_4(C_4H_2[C_4H_2])$. Dieser Kohlenwasserstoff giebt mit 80 Th. Jodwasserstoffsäure eine reichliche Menge von Decylenhydrür als Normalproduct,

$$C_{20}H_8 + 7H_2 = C_{20}H_{22},$$

Hexylenhydrür durch Zersetzung,

$$C_{12}H_4(C_4H_2[C_4H_2]) + 9H_2 = C_{12}H_{14} + 2C_4H_6;$$

und ein wenig Octylenhydrür ebenfalls durch Zersetzung,

$$C_{16}H_6(C_4H_2) + 8H_2 = C_{16}H_{18} + C_4H_6.$$

Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure ist das Hauptproduct Naphtalinhydrür, $C_{20}H_{10}$ oder $C_{12}H_4(C_4H_2[C_4H_4])$,

$$C_{20}H_8 + H_2 = C_{20}H_{10} = C_{12}H_4(C_4H_2[C_4H_4])$$

eine Flüssigkeit von starkem Geruch, gegen 200° siedend, die sich in kalter rauchender Salpetersäure und rauchender Schwefelsäure löst etc. Durch Pikrinsäure wird sie nicht gefällt. Erhitzt man sie bis zur Rothgluth, so regenerirt sich daraus das Naphtalin. Das Naphtalinhydrür findet sich im Steinkohlentheer und unter den Polymeren des Acetylen; es bildet sich, wenn man Naphtalinkalium, $C_{20}H_8K_2$, mit Wasser zersetzt.

Mit 20 Th. Jodwasserstoffsäure verschwindet der genannte Kohlenwasserstoff fast gänzlich und man erhält dafür zwei Hauptproducte, nämlich

1) eine Flüssigkeit, $C_{20}H_{14}$, die zwischen 175 und 180° siedet und welche mit dem Diäthylphenyl identisch zu sein

und $C_{12}H_{14}$ als Hauptproducte durch Zersetzung; endlich Aethylenhydrür C_4H_6.

Diese Thatsachen lassen sich erklären, wenn man annimmt, dass der Kohlenwasserstoff $C_{32}H_{32}$ durch eine Reihe von Reactionen entstanden ist, wie etwa die Bildung eines Triäthylen $(C_4H_4)_3$, was verdoppelt zu $C_{12}H_{12}$ wird und welches sich successiv mit 2 Mol. Aethylen verbindet. So ist es auch zu erklären, dass bei meinen Versuchen die höheren Polymeren des Acetylen, wie Styrolen, $C_{16}H_8 = 4C_4H_2$, Naphtalinhydrür $C_{20}H_{10} = 5C_4H_2$ oder Anthracenhydrür, $C_{28}N_{14} = 7C_4H_2$ nicht gleich anfänglich entstehen, sondern erst durch successive Reactionen des Acetylen auf das anfänglich gebildete Benzol:

$$3C_4H_2 = C_{12}H_6\,;\quad C_{12}H_6 + C_4H_2 = C_{16}H_8\,;$$
$$C_{16}H_8 + C_4H_2 = C_{20}H_{10}.$$

2) Polypropylenderivate geben analoge Resultate,

3) Polyamylen,

4) Tereben und Polymere.

Die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure führte mich dahin, das Terpenthinöl als Derivat eines condensirten Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_8$ zu betrachten $C_{20}H_{16} = (C_{10}H_8)_2$, der wahrscheinlich mit dem von Gréville Williams bei der Destillation des Kautschuks erhaltenen Isopren identisch ist; denn es erzeugt dasselbe neben dem normalen Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{22}$ gleichzeitig eine gewisse Menge von Amylenhydrür, $C_{10}H_{12}$.

Das Colophen, bei ungefähr 300° siedend, entspricht dem Radical $(C_{10}H_8)_3$. Diese Constitution ergiebt sich aus der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure, die entgegen der vorgefassten Meinung ist, welche aber dem Siedepunkte des Colophens und dem Aequivalent entspricht.

Der Kohlenwasserstoff $(C_{10}H_8)_4$ siedet allein bei ungefähr 400° und ist das Hauptproduct der Einwirkung von Borfluorür auf Tereben.

Bei gemässigter Einwirkung von 20 Th. Jodwasserstoffsäure auf das Terpenthinöl bildet sich zuerst ein Hydrür $C_{20}H_{18}$, welches stabiler als das Terebenhydrür ist; durch fortdauernde Einwirkung erhält man Kohlenwasserstoffe aus

sation des Benzols entsteht*), und der einen schwärzlichen, festen, in fast allen Mitteln unlöslichen Körper darstellt etc. Erwärmt man ihn auf 275° mit 100 Th. Jodwasserstoffsäure, so wird das Bitumen zum grössten Theil (70 p.C.) umgebildet; es entsteht hierbei Hexylenhydrür, $C_{12}H_{14}$, und ein öliger, fast fester Kohlenwasserstoff, welcher durch rauchende Salpetersäure, durch rauchende Schwefelsäure, ebenso durch beider Gemisch und durch Brom in der Kälte nicht angegriffen wird. Es ist ein Kohlenwasserstoff der Formenreihe ($C_{36}H_{38}$ oder $C_{48}H_{50}$?). Es genügen jedoch, um eine vollständige Zersetzung zu erhalten, 100 Th. Jodwasserstoffsäure noch nicht, ein Drittel des Bitumen war ja in meinem Versuche unangegriffen geblieben, und es hatte sich dabei eine Spur Benzol regenerirt.

2) Ulmin. Diese Verbindung aus 3 Elementen bestehend, stellte ich mir durch Kochen von Rohrzucker mit concentrirter Salzsäure dar. Es ist ein polymeres Derivat der Zuckerarten, in denen der Kohlenstoff ein Multiplum von 12 ist. Das Ulmin wandelt sich beim Erhitzen mit 100 Th. Jodwasserstoffsäure fast gänzlich in Kohlenwasserstoffe der Formenreihe um. Das Hauptproduct siedet gegen 200° und entspricht der Formel $C_{24}H_{26}$; auch bildet sich in beträchtlichen Mengen ein öliger Kohlenwasserstoff aus derselben Classe, der sich nur bei Dunkelrothgluth verflüchtigt ($C_{48}H_{50}$?).

3) Holz. Die Verbindungen, welche das Holz darstellen, können als polymere Derivate der Zuckerarten angesehen werden. Und in der That liefert Holz beim Behandeln mit Jodwasserstoffsäure dieselben Producte wie das Ulmin, nämlich sehr viel Didecylenhydrür, $C_{24}H_{26}$; einen öligen, wenig flüchtigen Kohlenwasserstoff der Formenreihe ($C_{48}H_{50}$) und Hexylenhydrür $C_{12}H_{14}$.

4) Holzkohle. Zu den Versuchen wählte ich schwarze, bis in die Mitte verkohlte Stücken von Zeichnenkohle aus. Mit 100 Th. Jodwasserstoffsäure erhitzt, lieferte sie zum grössten Theil (70 p.C.) dieselben Producte wie das Holz, nämlich als Hauptproduct den Kohlenwasserstoff, $C_{24}H_{26}$; ferner einen öligen, fast festen Kohlenwasserstoff der Formenreihe und

*) Ann. d. Chim. et de Phys. 1866; 4. serie, t. 9, p. 459.

tersäure löst. Es entsteht eine braune Verbindung, die sich aber nicht in reinem Zustande darstellen lässt. Dagegen verwandelt Jodwasserstoffsäure den genannten Körper in Kohlenwasserstoffe der Formenreihe $C_{2n}H_{2n+2}$, analog mit denen, welche das Holz liefert *). Aus Mangel an Material konnte ich jedoch die einzelnen Kohlenwasserstoffe nicht untersuchen. Dieser Versuch liefert das erste Beispiel der Bildung eines Kohlenwasserstoffs aus Kohlenstoff auf nassem Wege unter 275 Grad.

Der Verf. deutet am Schlusse der Abhandlung an, dass wohl die Bildung des Steinöls aus organischen Ueberresten durch analoge Vorgänge in den Tiefen der Erde zu erklären sei und weist auf die Wichtigkeit seiner Untersuchungen für die theoretische Chemie hin. In folgender Tafel sind seine Synthesen systematisch zusammengestellt.

Freier Kohlenstoff und Wasserstoff bilden Acetylen, C_4H_2.

Acetylen und Wasserstoff bilden successiv Aethylen, C_4H_4, und Aethylenhydrür, C_4H_6.

Freies Acetylen giebt durch Condensation Benzol, $C_{12}H_6$.

Freies Benzol und nascirender Wasserstoff geben Hexylenhydrür, $C_{12}H_{14}$.

Freies Acetylen und Benzol bilden Styrolen, $C_{16}H_8$.

Freies Styrolen und nascirender Wasserstoff bilden Octylenhydrür, $C_{16}H_{18}$.

Freies Acetylen und Styrolen bilden Naphtalinhydrür, $C_{20}H_{10}$, und Naphtalin, $C_{20}H_8$.

Freies Naphtalin und nascirender Wasserstoff geben Decylenhydrür, $C_{20}H_{22}$.

Freies Benzol und Styrolen liefern Anthracen, $C_{28}H_{10}$.

Freies Anthracen und nascirender Wasserstoff geben Tetradecylen, $C_{28}H_{30}$ u. s. w.

---

*) Ich glaube, dass sich die Graphitsäure von Brodie ähnlich verhalten wird.

vom Alkohol befreit, bis beim Abkühlen der Destillationsı
stände keine feste Substanz mehr abgeschieden wurde.
aus Destillationsrückständen beim Erkalten abgeschie
feste Substanz verliert mit der Concentration der alkoholis
Flüssigkeit gradatim ihre krystallinische Beschaffenheit
weissgelbe Farbe, und wird amorph, fettähnlich und du
braunroth gefärbt. Aus diesen vereinigten Massen wurde d
wiederholte Behandlung mit reinem Alkohol an Cerin ge
nen 1,62—1,75 p.C. vom angewandten Korkgewicht (
vreul hatte 1,8—2,5 p.C. erhalten, Mitscherlich 1,15
Ausser dieser Menge Cerin wurden daraus gewonnen in re
Zustande 2,5 p.C. einer gelblichen nicht krystallinischen
substanz, welche schon Chevreul beobachtet und zu
13 p.C. erhalten haben wollte. (Das Vorhandensein d
Substanz hat Döpping völlig übersehen und wahrschei
die Analyse seines Cerins mit einem Gemenge beider Sub
zen ausgeführt.) Die wiederum tief roth gefärbten alko
schen Mutterlaugen der beiden ebengenannten Stoffe wu
mit der zuerst gewonnenen vereinigt im Wasserbade
Trockne abgedampft, und der Rückstand nach und nac
oft mit Wasser ausgekocht, bis dasselbe kaum noch ge
erschien. Diese wässerigen Lösungen liessen sich nich
filtriren, sie wurden daher nur decantirt. Aus den erkal
wässerigen Lösungen setzte sich nach längerem Stehenl
ein dunkelbraunrother Niederschlag ab, derselbe betrug
0,5 p.C. Als hierauf die wässerige Lösung bis auf die E
eingedampft wurde, schied sich beim Erkalten ein etwas
lerer brauner Niederschlag, ebenfalls circa 0,5 p.C. betra
aus. Da sich beim Eindampfen der tief dunkelrothen Flü
keit nichts abschied, wurde sie vollends im Wasserbad
Trockne eingedampft und längere Zeit über Schwefelsäu
Exsiccator getrocknet. Die Menge der schwarzen sten
bröckeligen, beim Zerreiben ein röthliches Pulver geben
etwas hygroskopischen Substanz betrug 2,5 p.C.

Der im Wasser unlösliche Theil der im Wasserbade
gedampften ursprünglichen alkoholischen Mutterlaugen
fast das Ansehen ursprünglicher Korksubstanz, war in
chendem Alkohol sehr leicht bis auf einen ganz geri

Die Analyse gab im Mittel von 8 Analysen:

		Ber. $C_{17}H_{28}O$
C	82,30	82,25
H	11,39	11,29
O	6,31	6,46

Da die Bezeichnung Cerin bis jetzt für zwei völlig verschieden zusammengesetzte Körper benutzt worden ist, so schlage ich vor, diese Bezeichnung für die krystallisirte Substanz des Korkes fallen zu lassen und sie für den im Alkohol löslichen Theil des Bienenwachses beizubehalten. Für die weisse krystallisirte Korksubstanz möchte ich, da sie ihrer Zusammensetzung nach als ein homologes Glied der Phenylreihe zu betrachten sein dürfte, den Namen *Phellylalkohol* (von φελλος, Kork) vorschlagen.

II. *Für die nicht krystallisirbare Verbindung*, welche der Acrylsäurereihe anzugehören scheint, schlage ich den Namen *Dekacrylsäure* vor. Diese Verbindung reagirt in alkoholischer Lösung entschieden sauer, löst sich in circa 1200 Th. kaltem und 52 Th. heissem Alkohol, ist im frisch abgeschiedenen Zustande mit kaltem Alkohol gewaschen, in Alkohol mehrmals und unter Zusatz von Knochenkohle kochend gelöst und filtrirt, vollkommen weiss, trocknet aber zu einer gelbbraunen, pulverisirbaren Masse zusammen. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 86° C. Sie ist sowohl in wässeriger, als auch alkoholischer Kalihydratlösung beim Kochen mit gelber Farbe, wenn auch sehr schwer löslich, beim Erkalten scheidet sich ein hellgelbes Pulver ab, das nach dem Auswaschen unter der Luftpumpe zu einem braunen Pulver zusammentrocknet.

Analyse im Mittel aus 6 Versuchen:

		Ber. $C_{10}H_{18}O_2$
C	70,11	70,59
H	10,89	10,59
O	19,00	18,82

III. *Nicht krystallisirte fettähnliche Substanz*, für welche ich den Namen *Eulysin* vorschlage, löst sich in circa 10 Theilen kaltem Alkohol und schmilzt bei 150° C unter theilweiser Zersetzung, den eigenthümlichen Geruch schwelender Korksubstanz verbreitend, und färbt sich dabei tief braun.

unterscheidet, dass sie in Alkohol leicht löslich, während das Dyslysin in Alkohol unlöslich ist. Ich lege ihr daher im Gegensatz zum Dyslysin den Namen Eulysin (leicht löslich) bei.

	Mittel der gefundenen Zahlen	$\Theta_{24}H_{36}\Theta_3$
Θ	77,08	77,42
H	10,04	9,67
Θ	12,88	12,91

IV. *In Wasser lösliche rothe Gerbsäure.* Der fast stets bei meinen Bestimmungen 2,5 p.C. ausmachende in Wasser lösliche Theil des ursprünglichen Alkoholextractes der Korksubstanz wurde von Chevreul für ein Gemenge von Gerbsäure und Gallussäure gehalten. Wird die rothbraune Lösung aus der durch Abkühlenlassen der heissen Flüssigkeit und gelindes Eindampfen das zimmtbraune Pulver V. abgeschieden ist, unter der Luftpumpe eingedampft, so erhält man eine glänzend schwarze, stengelig bröckelnde Masse, welche beim Zerreiben ein dunkelbraunrothes Pulver liefert, welche hygroskopisch ist und sich in Wasser vollkommen wieder löst. Die Lösung fällt Leimlösung schmutzig gelb, Brechweinstein schmutzig weiss. Chlornatrium giebt einen rothbraunen flockigen Niederschlag, der dem Eisenoxydhydrat ähnlich sieht. Salpetersaures Silberoxyd wird in der Kälte auf Zusatz von Ammoniak reducirt, Fehling'sche Lösung beim Kochen jedoch nur unvollkommen. Kalihydrat und Ammoniak färben die verdünnte gelbe Lösung beim Schütteln sehr bald tief roth. Barytwasser giebt einen rehfarbenen bis nelkenbraunen Niederschlag, der nach dem Trocknen fast schwarz ist. Die erwähnte Lösung hat einen nicht unangenehmen Korkgeruch. Die Analysen ergaben, dass die von mir ursprünglich für die freie Säure gehaltene Substanz das saure Kalksalz sei. Selbst bei der Ausfällung der Lösung mit essigsaurem Kupfer, war es nicht möglich den Kalkgehalt völlig zu entfernen.

Die Analysen der bei 100° getrockneten Substanz ergaben im Mittel aus 6 Verbrennungen:

		Ber. nach der Formel $\Theta_{67}H_{81}(Ca)O_{17} + 2H_2\Theta$
Θ	46,35	46,14
H	3,87	3,71
Ca	2,54	2,97
Θ	45,24	45,18

Wäre die Zusammensetzung dieses Niederschlages analog dem sauren Kalksalze gewesen, $Ꞓ_{27}H_{21}CuΘ_{17}$, so hätte die Formel erfordert:

Ꞓ	50,09
H	3,32
Cu	4,89
Θ	41,68

Da der Niederschlag überhaupt nur gering gewesen war, trotzdem circa 10 Grm. der rohen Gerbsäure zur Lösung verwandt worden waren, so wendete ich meine Aufmerksamkeit dem in grösster Menge erhaltenen Niederschlag b zu.

Kupfersalz b

entsprach fast genau der Berechnung nach der Formel

$$Ꞓ_{27}H_{20}(Cu_2Θ)Θ_{16}.$$

	I.	II.	Ber.
Ꞓ	47,44	47,36	47,69
H	2,68	2,69	2,94
Θ	37,97	37,19	37,68
$Cu_2Θ$	12,91	12,76	11,69

Kupfersalz c

...lutterlauge von b nach Zusatz von KO,HO bis zur ...en Reaction und Ansäuerung mit Essigsäure erhalten, ... längeren Waschens kein reines Kupferoxydsalz, ...in Gemenge eines Kupferoxyd- und Kalisalzes. Die ... obgleich fast völlig übereinstimmend, lassen durchaus ...sammenhang mit einem gerbsauren Salze erkennen.

	I.	II.
Ꞓ	40,47	40,39
H	2,05	2,06
Cu	16,22	15,60
K	4,11	3,82
Θ	36,15	38,14

...e Zahlen führen zur Formel

$$Ꞓ_{34}H_{22}CuKΘ_{24}$$

Ꞓ	40,47
H	2,18
Cu	15,44
K	3,87
Θ	38,04

... ursprünglich ein Gemenge von gerbsaurem Kupfer-...d gallussaurem Kupferoxyd-Kali, welches sich

Wäre die Zusammensetzung dieses Niederschlages analog
n sauren Kalksalze gewesen, $C_{27}H_{21}CuO_{17}$, so hätte die
rmel erfordert:

C	50,00
H	3,32
Cu	4,89
O	41,88

Da der Niederschlag überhaupt nur gering gewesen war,
ndem circa 10 Grm. der rohen Gerbsäure zur Lösung ver-
ndt worden waren, so wendete ich meine Aufmerksamkeit
m in grösster Menge erhaltenen Niederschlag b zu.

Kupfersalz b

tsprach fast genau der Berechnung nach der Formel

$$C_{27}H_{20}(Cu_2O)O_{16}.$$

	I.	II.	Ber.
C	47,44	47,36	47,69
H	2,68	2,69	2,94
O	37,97	37,19	37,68
Cu_2O	12,91	12,76	11,69

Kupfersalz c

b nach Zusatz von KO,HO bis zur
Ansäuerung mit Essigsäure erhalten,
chens kein reines Kupferoxydsalz,
es Kupferoxyd- und Kalisalzes. Die
llig übereinstimmend, lassen durchaus
it einem gerbsauren Salze erkennen.

I.	II.
40,47	40,39
2,05	2,05
15,22	15,60
4,11	3,82
38,15	38,14

zur Formel

$$C_{34}H_{22}CuKO_{24}$$

C	40,47
H	2,16
Cu	15,44
K	3,87
O	38,04

in Gemenge von gerbsaurem Kupfer-
Kupferoxyd-Kali, welches sich

XIX.

Notizen.

1) Thalliumchlorür-Eisenchlorid.

Wenn man nach Wöhler frisch gefälltes Thalliumchlorür eine mit viel überschüssiger rauchender Salzsäure versetzte Eisenchloridlösung einträgt, so bildet sich ein zinnoberrother Niederschlag, $3TlCl + Fe_2Cl_3$, der sich in heisser concentrirter Salzsäure löst und daraus in kleinen rothen Prismen krystallisirt. Die Verbindung ist trocken luftbeständig, mit Wasser zerfällt sie sogleich in Chlorthallium und Eisenchlorid. Am zweckmässigsten trocknet man sie nach dem Auswaschen mit concentrirter Salzsäure unter einer Glocke neben Kalkhydrat und schliesslich durch Erwärmen in trocknem Kohlensäuregas. (Ann. Chem. u. Pharm. **144**, 250.)

---

2) Ueber Bichlorsulfobenzid.

Da diese Verbindung sich weder direct durch Chlor (dies. Journ. 102, 27) noch durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf Sulfobenzid erhalten liess, versuchte R. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 28) sie durch Schwefelsäure aus Monochlorbenzol darzustellen und diese Methode führte zum Ziel. Es wurde bei 135—140° siedendes Chlorbenzol (durch PCl_5 theils aus Sulfobenzid, theils aus Phenol bereitet) in einem abgekühlten Kolben mit Dämpfen wasserfreier Schwefelsäure in Berührung gesetzt und die erstarrte Masse mit Wasser behandelt. Dabei zerfiel sie in Chlorsulfobenzolsäure und *Bichlorsulfobenzid*. Letzteres aus heissem Alkohol krystallisirt bildet lange biegsame seideglänzende farblose Nadeln von 140—141° Schmelzpunkt, nicht in Wasser, wenig in kaltem, leicht in heissem Weingeist und Aether löslich. Vorsichtig erhitzt unzersetzt sublimirbar, sonst verkohlend. Zusammensetzung $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\C_6H_4Cl\end{matrix}\right\}$.

Mit Schwefelsäure bis 140° erwärmt, geht das Bichlorsulfobenzid in Chlorbenzolschwefelsäure über, $\left.\begin{matrix}C_6H_4ClSO_2\\H\end{matrix}\right\}O$,

Salze und

lcher der Glühver-
en älteren Bestim-
3,19 und 45,58 p.C.
chiff**) zu Grunde
von 43,3 p.C. fand.
die ich erhielt, hie

verlust = 43,72 p.
hverlust = 43,69 p
hverlust = *43,46 p*
hverlust = 43,51 p
hverlust = 43,36 p
im Sandbade (von
.C., beim Glühen

hlen etwas grösser
Bestimmungen erh
nes Salz in kleinen
etwas Feuchtigkeit
4 letzten Bestimmu
hend genau mit de
erseits aber zu we
henden Zahl (46,36
) abweicht, um noch
ite Natronsalz, über
angestellt habe, ist d
24HO.
durch eine sonderba
as Salz beim Glühen
ien mit Arsensäure,
ach chromsaurem K
Graham erhielt
obige Formel 50,94 p

, 94.

1) von 0,9385 Grm. Substanz 0,4715 = 50,24 p.C. Glühverlust;
2) von 1,0230 Grm. beim Glühen für sich 0,5175 = 50,59 p.C., dann beim Glühen mit AsO_5 noch 0,0015 = 0,15 p.C. Verlust;
3) von 1,1280 Grm. beim Glühen für sich 0,5705 = 50,58 p.C., dann beim Glühen mit $KO,2CrO_3$ noch 0,0020 = 0,17 p.C. Glühverlust.

Man wird zunächst bemerken, dass in allen Fällen schon beim Glühen für sich der Gewichtsverlust über 50 p.C. betrug; die nachträgliche Gewichtsabnahme ist zu unbedeutend, um besonders berücksichtigt zu werden. Noch weniger kann ich die Angabe Graham's bestätigen, dass der geglühte Rückstand an der Luft oder beim Glühen mit kohlensaurem Ammon an Stelle der 0,47 p.C. Wasser 1,055 p.C. Kohlensäure aufnimmt. Ich erhielt:

4) von 1,2420 Grm. Substanz beim Glühen für sich 0,6205 = 49,96 p.C. Glühverlust.

Beim Stehen an der Luft während 13 Stunden nahm das Gewicht durch Wasseraufnahme schnell zu, ging aber beim Glühen auf seine alte Grösse zurück; nun mit gelöstem kohlensauren Ammon befeuchtet, getrocknet, und nochmals geglüht, verlor der Rückstand, statt zuzunehmen, sogar noch 0,0020 Grm. an Gewicht, es war also keine Kohlensäure aufgenommen worden.

II. Arsensaures Ammoniak.

Bei der Darstellung der Ammoniaksalze der Arsensäure erhält man mitunter nicht dasjenige, welches man haben will; desshalb will ich die Erfahrungen, die ich in dieser Beziehung gemacht habe, hier anführen. — Mitscherlich schreibt vor*), zur Darstellung des sogenannten neutralen Salzes $(2NH_4O,HO)AsO_5$ concentrirte wässerige Arsensäure mit Ammoniak zu versetzen, bis ein Niederschlag entsteht, diesen durch Erwärmen zu lösen und dann die Lösung sich selbst zu überlassen; er sagt jedoch, bisweilen erhalte man beim Erkalten Krystalle des dreibasischen Salzes. Ich kann das

*) Ann. de Chim. et de Phys. 19, 350 ff.

zere Zeit auswäscht. Um daher später immer wieder dasselbe Salz darstellen zu können, habe ich, wo nichts Besonderes bemerkt ist, das Auswaschen stets mit kaltem Wasser bis zum völligen Verschwinden der Chlor-Reaction im Waschwasser fortgesetzt, falls ich nämlich Chloride zur Darstellung verwandte. Dagegen zeigte sich die Arsensäure-Reaction gegen Silberlösung in der Regel noch ganz zuletzt, beruhte aber, da das Waschwasser in der Regel neutral reagirte und auch noch Spuren der Basen enthielt, mehr auf einer Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser, als auf der zersetzenden Wirkung desselben, die sogar Debray*) für den phosphorsauren und arsensauren Kalk ganz in Abrede stellt.

Endlich findet man leider, namentlich in älteren Arbeiten, die zu den Fällungen angewandten arsensauren Salze nicht gehörig bezeichnet, sondern nur kurzweg als arsensaures Kali u. s. w. Auch dadurch können Widersprüche hervorgerufen werden, wenn sie auch oft nur scheinbare sein mögen.

Es ist möglich, ja wahrscheinlich, dass diese Betrachtungen auch auf die phosphorsauren Salze auszudehnen sind, ich habe mich indess vorläufig auf die arsensauren beschränken müssen.

Bevor ich zur Beschreibung der einzelnen Salze übergehe, will ich noch einige Bemerkungen über die Analyse derselben vorausschicken.

Was die älteren Analysen betrifft, so sind sie wenigstens nicht in derjenigen Anzahl vorhanden oder wenigstens veröffentlicht, welche zur Begründung der aufgestellten Behauptungen und Formeln wünschenswerth erscheint. So hat z. B. Mitscherlich, so viel sich aus seiner bereits mehrfach citirten Abhandlung ersehen lässt, nur aus der sauren Reaction des Filtrats geschlossen, dass aus Lösungen von CaO, ZnO, AgO, HgO und mehrerer anderer Oxyde (?) durch neutrale Arseniate 3 basische Salze gefällt werden, ein Schluss, der, wie wir theils schon wissen, theils weiter unten sehen werden, in solchem Umfange nicht gerechtfertigt ist und in der That etwas vorschnell erscheinen muss, wenn wir bedenken, wie

*) Compt. rend. t. 52, 44; dies. Journ. 88, 428.

Schwefelwasserstoff fällen und den Niederschlag als AsS_3 berechnen, so würde man einen Fehler machen, denn so leicht die Hauptmenge der Arsensäure durch die genannten Mittel reducirt wird, so schwierig der letzte Antheil. Bloss zur Abkürzung der Behandlung mit Schwefelwasserstoff ist das Verfahren natürlich anwendbar.

2) Die Aufschliessung durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali. Die Nachtheile dieser Methode hat schon H. Rose beleuchtet *). Indessen ist die Zersetzung, entgegengesetzt dem Verhalten der entsprechenden phosphorsauren Salze, vollständig.

3) Die Ausfällung der Erden als Sulfate, resp. unter Zusatz von Alkohol. Im Filtrat bestimmt man nach dem Verdampfen des Alkohols die Arsensäure, ebenso wie bei der vorigen Methode, als arsensaure Ammon-Magnesia. Um über die Zuverlässigkeit dieser Methode selbst ein Urtheil zu gewinnen, habe ich einige Proben mit frisch sublimirter und dann durch Salpetersäure oxydirter arseniger Säure gemacht. Ich erhielt in 3 Versuchen statt 100 angewandter Arsensäure mit der von Fresenius **) vorgeschlagenen Correction 100,10, 99,00 und 99,29 ohne dieselbe, resp. 99,65, 98,73 und 98,92; diese Zahlen stimmen mit den von H. Rose ***) und Field †) veröffentlichten gut überein.

4) Die Methode von Berthier hat mir nie befriedigende Resultate gegeben; es ist mir auch in der That unerklärlich, wie man beim Verbrennen des Filters eine Reduction des daran hängenden arsensauren Eisenoxyds vermeiden soll.

5) Die Methode von H. Rose (durch metallisches Quecksilber und Salpetersäure) habe ich nicht benutzt; die Bestimmung der Arsensäure ist auf diesem Wege etwas weitläufig

*) Handb. d. analyt. Chem.

**) Quantitative Analyse. Ich habe die Correction insofern auch auf die Waschflüssigkeiten ausgedehnt, als ich dieselben als halbgesättigte Lösung betrachtete; ich glaubte der Wahrheit so näher zu kommen, als wenn ich sie ganz vernachlässigte.

***) Pogg. Ann. 76, 536.

†) Quart. Journ. of the Chem. Soc. 11, 15; im Auszuge dies. Journ. 79, 16.

mittelt dann die Quantität des Eisenoxyduls durch Titriren durch übermangansaures oder chlorsaures Kali; aus ihr lässt sich dann nach obiger Formel die Arsensäure leicht berechnen. — Ich bemerke hierzu nur, dass es mir leicht war, in dem eisenhaltigen Filtrat Arsensäure nachzuweisen und zwar indem einfach nach Ausfällung des Eisens durch Schwefelammonium zum Filtrat Magnesiamixtur gesetzt wurde; denn es ist bekannt und auch von Kraut*) angegeben, dass Schwefelammonium nicht sogleich auf Arsensäure einwirkt. Ich wandte dabei die genannte Eisensalzmischung in verschiedenen Concentrationsgraden an, da Kotschoubey darüber nichts vorschreibt. Da die Methode sonach wenigstens keine grössere Genauigkeit zu besitzen schien, als die durch Fällung mit Magnesiasalz, so nahm ich von ihrer weiteren Prüfung Abstand. Wie übrigens Kotschoubey vermittelst derselben eine vollständige Analyse in einer Stunde ausführen will, ist nicht recht verständlich, da das Auswaschen des Niederschlags allein weit über eine Stunde in Anspruch zu nehmen pflegt.

8) Die massanalytische Methode von Kessler habe ich nicht angewandt.

Was endlich die Wasserbestimmung betrifft, so führt sie zwar bei den krystallinischen Niederschlägen gewöhnlich zu einer einfachen Formel, bei den amorphen aber häufig nicht. Ich habe daher bei allen Analysen die übrigen Bestandtheile in Procenten der geglühten Verbindung angegeben, mit Ausnahme natürlich derjenigen Analysen, zu denen direct ungeglühte Niederschläge verwendet wurden.

Ich gehe nun zur Einzelbeschreibung der von mir dargestellten Verbindungen über.

I. Arsensaurer Baryt.

Die Barytsalze bieten der Analyse (ich habe dazu ausschliesslich die Methoden 3) und 6) benutzt) die geringsten Schwierigkeiten, und aus diesem Grunde sind vielleicht auch die Angaben über dieselben am wenigsten von einander abweichend. Zunächst stimmen alle Angaben darin überein, dass aus Lösungen von Chlorbaryum durch das zweibasische

*) Otto, anorg. Chem. 3, 1112.

zwar nicht bei 100°, aber schon bei der geringsten Temperaturzunahme an Gewicht.

1) 1,4620 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, verloren bei 130° 0,0815 = 5,58 p.C. und beim Glühen im Ganzen 0,1335 = 9,13 p.C.

2) 0,9505 Grm., bei 130° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0310 = 3,26 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,8000 BaO,SO_3 = 0,5253 BaO = 57,13 p.C. und 0,6485 a. A. M. = 0,3925 AsO_5 = 42,69 p.C.

3) 0,3560 Grm., geglüht, gaben 0,2755 BaCl = 0,2027 BaO = 56,94 p.C.

Wir haben also dieselbe Zusammensetzung wie bei a

	Ber.	2.	3.
2BaO	57,12	57,13	56,94
AsO_5	42,88	42,69	—
	100,00	99,82	

		Ber.	Gef. 1.
Wasserverlust	bei 130° . .	6,10	5,58
	beim Glühen	9,15	9,13

Glühverlust der bei 130° getrockneten Substanz $(2BaO,HO)AsO_5$

Ber.	2.
3,25	3,26

Hierdurch wird die Angabe von Berzelius widerlegt, dass bei dieser Fällungsweise ein Gemisch von neutralem und basischem Arseniat resultirt. Das von Kotschoubey beschriebene Salz war auf diesem Wege erhalten, sogar aus heisser Lösung, so dass also auch dieser Umstand ohne Einfluss auf die Zusammensetzung zu sein scheint. Dasselbe giebt Setterberg an.

Dasselbe Salz erhielten auch Berzelius*) und Mitscherlich durch Fällung eines Barytsalzes mit einer durch Arsensäure genau neutralisirten Lösung von $2NaO,AsO_5$, Mitscherlich ferner durch Fällung mit neutralem arsensauren Ammoniak und Kotschoubey durch Eintröpfeln einer Arsensäurelösung in essigsauren Baryt.

*) Ann. de Chim. et de Phys. 11, 225.

tralen Barytsalzes in einer Säure mit Ammoniak übersättigt, hat eine sehr verschiedene Beantwortung erfahren. Kotschoubey giebt an, dass in diesem Falle das dreibasische Salz falle; bei Anwesenheit von viel Ammoniaksalzen jedoch gehe Ammoniak in den Niederschlag ein, so dass es die von Baumann angegebene Zusammensetzung $(2BaO,NH_4O)AsO_5 + HO$ erhalte. Nach Otto's Angabe (Lehrbuch) enthält das von Baumann dargestellte Salz nur 1 At. Krystallwasser. Worauf diese Differenz beruht, kann ich nicht entscheiden, da mir die Abhandlung von Baumann (Archiv d. Pharm.) nicht zugänglich ist. Nach Mitscherlich erhält man bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak zu einem Gemisch von sauren Arseniaten mit Chlorbaryum (was wohl auf dasselbe hinauskommt, wie die in Rede stehende Reaction) gewöhnlich ein Gemisch von neutralem und basischem Salz. — Nach Field bildet sich $3BaO,AsO_5$ beim Zusatz von Chlorbaryum zu einer überschüssigen Lösung von Arsensäure in Ammoniak. Er giebt ferner an, dass der Niederschlag beim Auswaschen etwas Kohlensäure anziehe, bei 100° fast völlig wasserfrei sei und unter 150° die letzten Spuren Wasser verliere. Er fand ihn löslich in 1818 Theilen kaltem Wasser, 519 Theilen einer fünfprocentigen Salmiaklösung und in 33300 Theilen eines Gemisches von 9 Wasser und 1 Ammoniak von 0,880 spec. Gew. und empfiehlt ihn daher zur Bestimmung der Arsensäure in gewissen Fällen, namentlich zur Trennung von Schwefelsäure, jedoch nur, wenn nicht zuviel Chlorammonium zugegen ist.

Dass die in Rede stehende Verbindung in der That unlöslicher ist, als die arsensaure Ammon-Magnesia, kann man leicht sehen, wenn man BaCl zu dem von dieser ablaufenden Waschwasser setzt: es entsteht eine Trübung, die beim Ansäuern verschwindet. Dagegen enthält die Verbindung noch bei 150° Wasser und ausserdem eine sehr üble Beigabe, nämlich Chlor, wie folgende Versuche beweisen.

f) 1,9920 Grm. geglühter neutraler arsensaurer Baryt wurden in möglichst wenig Chlorwasserstoffsäure gelöst, dann mit überschüssigem Ammoniak versetzt und der anfangs gelatinöse, bald dicht werdende Niederschlag auf einem gewogenen Filter mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen.

Bei 100° getrocknet wog er 1,7480 Grm. = 87,75 p.C. des angewandten Salzes, während man der Rechnung nach hierbei nur 85,71 Theile $3BaO,AsO_5$ von 100 Theilen $2BaO,AsO_5$ erhalten soll. Die erhaltene Verbindung enthielt weder Ammoniak, noch Kohlensäure, dagegen Chlor.

Bei der Analyse wurde erhalten:

0,8165 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0250 = 3,06 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,8015 BaO,SO_3 = 0,5352 BaO = 67,62 p.C. und 0,4025 a. A. M. = 0,2436 AsO_5 = 30,78 p.C.

Die Formel $3BaO,AsO_5$ verlangt:

	Ber.	Gef.
3BaO	66,65	67,62
AsO_5	33,35	30,78
	100,00	98,40

Also nur annähernd von dieser Zusammensetzung.

Bringen wir den gefundenen Wassergehalt von den erhaltenen 0,7480 Grm. in Abzug, so bleiben 1,6945 wasserfreie Verbindung = 85,07 p.C. des angewandten Salzes, also erst jetzt eine der Berechnung (85,71) ziemlich entsprechende Quantität.

g) 2,3180 Grm. $2BaO,AsO_5$ wurden ebenso behandelt, nur vor der Fällung durch Ammoniak eine grosse Menge Chlorammonium zugesetzt; das Auswaschen dauerte hier natürlich viel länger, auch wurde das Filtrat durch Schwefelsäure viel stärker getrübt, als das von f). Erhalten wurden 1,9225 Grm. (bei 100°) = 82,94 p.C. des angewandten Salzes. Der Niederschlag g) enthielt Chlor und Spuren von Ammoniak.

Die Analyse ergab:

1) 0,7125 Grm., bei 100°, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0120 = 1,68 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,7025 BaO,SO_3 = 0,4613 BaO = 65,85 p.C. und 0,3560 a. A. M. = 0,2155 AsO_5 = 30,76 p.C.

2) 0,5430 Grm. verloren bei 130° nichts, bei 240° nur 0,0015 = 0,28 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0100 = 1,87 p.C.

Der geglühte Rückstand gab nach dem Auflösen in Salzsäure
0,0650 AgCl = 0,0161 Cl = 3,07 p.C.

Legt man diesen Chlorgehalt der Rechnung zu Grunde, so erhält man als Zusammensetzung der wasserfreien Verbindung $BaCl + 3(3BaO,AsO_5)$ *)

	Aeq.	Ber.		1.	2.
Cl	35,5	3,12			3,07
Ba	68,6	6,03 = 6,73 BaO	67,28	65,85	
9BaO	76,6	60,55			
$3AsO_5$	115	30,30		30,76	
		100,00			

Die Analyse deutet darauf hin, dass das Gemisch sogar etwas basisches Salz (vielleicht als das Baumann'sche) enthielt.

Betrachtet man das Fehlende in der Analyse von f) ebenfalls als Chlor, so erhält man die Zusammensetzung:

$$BaCl + 6(3BaO,AsO_5)$$

	Ber.		Gef.
$6AsO_5$	31,61		30,76
18BaO	63,62	67,13	67,62
Ba	3,14 = 3,51 BaO		
Cl	1,63		
	100,00		

Aus einer sauren Lösung von arsensaurem Baryt wird also durch Ammoniak im wesentlichen $3BaO,AsO_5$ gefällt; der Niederschlag enthält aber um so mehr BaCl, je mehr Chlorammonium zugegen war, und ist bei 240° noch nicht wasserfrei. — Schliesslich bemerke ich noch, dass das dreibasische Salz von Graham dargestellt ist durch Fällung von viel Chlorbaryum mit $3NaO,AsO_5$ (beim umgekehrten Verfahren enthielt der Niederschlag Natron) und von Laugier**) durch Fällung von Arsensäure mit überschüssigem Barytwasser.

*) Ludwig (Ann. d. Chem. u. Pharm. 68, 254) erhielt auf dieselbe Art ein ähnliches phosphorsaures Salz:

$$BaCl + 15BaO,6PO_5 + 6HO.$$

Debray erhielt (a. a. O.) durch Einwirkung von CaCl auf $(2CaO,HO)AsO_5$ bei 250° die Verbindung:

$$CaCl + 3(3CaO,AsO_5).$$

Auch erinnere ich an die Zusammensetzung des Pyromorphits $PbCl + 3(3PbO,PO_5)$ und Mimetesits $PbCl + 3(3PbO,AsO_5)$.

**) Ann. de Chim. et de Phys. 85, 26.

schlag wurde in wenigen Augenbli
setzte sich rasch ab. Das Filtrat rea
gab aber mit Ammoniak und mit Schw
schläge. Beim Auswaschen zeigten
Reactionen. Auch NaO blieb, wenn s
und wurde durch fortgesetztes Wa
Analysen:

1) 0,7070 Grm., bei 100°, verloren
 0,77 p.C., beim Glühen im Ga
Der geglühte Rückstand gab 0,482
 = 41,45 p.C. und 0,4935 a. A
 45,50 p.C.

2) 0,8070 Grm., bei 100°, verloren
 0,68 p.C., beim Glühen im Ga
Der geglühte Rückstand gab 0,548
 = 41,74 p.C. und 0,5650 a. A
 45,88 p.C.

3) 0,2780 Grm., geglüht, gaben
 0,2385 Chloride. Durch Ausf
 Ammoniak Eindampfen des Filt
 erhalten 0,0670 NaCl = 0,035
 bleiben also 0,1715 SrCl = 0,1

Aus diesen Zahlen berechnet sic

$(2SrO,NaO)As$

	Aeq.	Ber.	1.
2SrO	51,75	41,48	41,4
NaO	31	12,43	—
AsO_5	115	46,09	45,5
		100,00	

Der Wassergehalt bei 100° ents

Ber.	1.
6,73 p.C.	7,14

Der Wasserverlust bei 130° ist
Entstehung der Verbindung ergiebt s
$2SrCl + (2NaO,HO)AsO_5 = (2SrO,N$

b) Eine Lösung von neutralem a
mit überschüssigem Chlorstrontium g
Filtrat zeigten dieselben Erscheinung
lyse ergab folgende Resultate:

welches durch die Einwirkung des heissen Wassers entstanden war, etwa von der Formel

$$3SrO,AsO_5 + 5(2SrO,NaO,AsO_5 + 2HO)$$

oder wasserfrei $3SrO,AsO_5 + 5(2SrO,NaO,AsO_5)$

	Ber.	1.	2.	3.
13SrO	44,33	44,56	44,27	43,35
5NaO	10,21	—	—	10,93
$6AsO_5$	45,46	44,78	44,51	—
	100,00			

Der Wassergehalt beträgt

Ber.	1.	2.
5,60	5,41	6,22

Es ist schon oben erwähnt, dass das Filtrat von einer Fällung von Chlorstrontium durch arsensaures Natron zum Sieden erhitzt, einen krystallinischen Niederschlag fallen lässt *); die Ausscheidung desselben beginnt schon bei etwa 75°, seine Menge ist unbedeutend. Lässt man erkalten und filtrirt ab, so bleibt die Flüssigkeit beim Kochen klar, es hat sich also beim Erkalten nichts aufgelöst.

Aus den Filtraten von a) und b) wurden zwei solcher Niederschläge erhalten und mit heissem Wasser ausgewaschen; das ablaufende Wasser reagirte neutral und zeigte bis zuletzt die gewöhnlichen Reactionen (SrO und AsO_5). Bei der Analyse dieser Niederschläge, die ich d und e nennen will, erhielt ich folgende Resultate:

d) 1) 0,7830 Grm., bei 100° getrocknet, gaben bei 130° keinen Gewichtsverlust, beim Glühen 0,0390 = 4,98 p.C.
Der geglühte Rückstand gab 0,6200 SrO,SO_3 = 0,3497 SrO = 47,00 p.C. und 0,6310 a. A. M. = 0,3819 AsO_5 = 51,33 p.C.

2) 0,9095 Grm., bei 100°, verloren bei 130° nichts, beim Glühen 0,0455 = 5,00 p.C.

3) 0,2900 Grm., geglüht, gaben 0,2075 SrCl = 0,1355 SrO = 46,74 p.C.

e) 0,3035 Grm., geglüht, gaben 0,2195 SrCl = 0,1433 SrO = 47,22 p.C.

*) Beim Baryt entsteht auf analoge Art keine Fällung.

f) Lösungen von SrCl und $2NaO,AsO_5$ (in geringem Ueberschuss) wurden vermischt, auf dem Wasserbade völlig zur Trockne gedampft und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat reagirt schwach sauer. Die Analyse des unlöslichen Rückstandes ergab:

1,0895 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nichts an Gewicht, beim Glühen 0,0460 = 4,22 p.C.

Der geglühte Rückstand gab 0,8905 SrO,SO_3 = 0,5023 SrO = 46,14 p.C. und 0,8560 a. A. M. = 0,5181 AsO_5 = 49,55 p.C.

Vergleichen wir diess mit der berechneten Zusammensetzung des neutralen Salzes:

	Ber.	Gef.
2SrO	47,37	46,14
AsO_5	52,63	49,55
	100,00	97,69

lust besteht jedenfalls aus Natron, so dass wir
n basischeres Salz haben. Dem entsprechend ist
ssergehalt (4,22) etwas anders, als der berech-

genau dieselbe Zusammensetzung zeigte ein Nie-
n ich durch eine etwas überschüssige Lösung von
AsO_5 erhielt. Das Filtrat reagirte schwach alka-
: aber trotzdem die Hauptmenge der Salze, denn
s Niederschlags war höchst unbedeutend. Das
: reagirte neutral; der Niederschlag enthielt nur
Ammoniak.

Grm., bei 130° getrocknet, verloren beim Glühen
= 4,93 p.C.

hte Rückstand gab 0,8360 SrO,SO_3 = 0,4715 SrO
43 p.C. und 0,8040 a. A. M. = 0,4866 AsO_5 =
p.C.

	Ber.	Gef.
2SrO	47,37	46,43
AsO_5	52,63	49,98
	100,00	96,41

wir endlich nach Verbindungen der Arsensäure,
Salz $(2SrO,NaO)AsO_5$ entsprechen, so finden wir

Lösung angewandt; letztere Methode schien mir sicherer als die, welche **Field** anwendet (Zusatz von Oxalsäure und dann Ammoniak zur salzsauren Lösung).

In der Aufzählung der älteren Angaben kann ich um so kürzer sein, als ich aus Mangel an Zeit die Einwirkung des Ammoniaks auf die in Rede stehenden Verbindungen nicht untersucht habe und daher in dieser Beziehung auf die sehr vollständigen und von andern Chemikern theilweise bestätigten Angaben von **Wach***) verweisen kann, die **Gmelin** in seinem Handbuche übersichtlich zusammengestellt hat. **Berzelius** giebt nur ganz allgemein an, dass man das neutrale Salz auf dieselbe Weise und unter denselben Vorsichtsmaassregeln erhalte, wie das Barytsalz, das basische ($3CaO,AsO_5$) durch Fällung mit Ammoniak.

Die Angaben von **Kotschoubey**, **Field** und **Debray** werde ich bei den einzelnen Salzen anführen.

Fällt man eine Lösung von Chlorcalcium durch $2NaO,AsO_5$, so entsteht hauptsächlich das entsprechende Kalksalz. **Kotschoubey** giebt ihm, im Wasserbade getrocknet, die Formel $(2CaO,HO)AsO_5 + 3HO$; denselben Wassergehalt fand **Debray** bei einem durch Einwirkung von Arsensäure auf kohlensauren Kalk bei gewöhnlicher Temperatur erhaltenen Salze. Bei 100° erhielt er $(2CaO,HO)AsO_5$.

Kotschoubey giebt nicht an, bei welcher Temperatur das Salz sein Krystallwasser verliert. Ich erhielt durch Fällung von CaCl mit $2NaO,AsO_5$, so lange noch ein Niederschlag zu entstehen schien, ein Salz von einer der Formel

$$(2CaO,HO)AsO_5 + 2HO$$

beinahe entsprechenden Zusammensetzung. Dasselbe Hydrat will **Kotschoubey** bei umgekehrter Fällungsweise erhalten haben. Es verliert die 2HO erst bei 160°, vom letzten Atom Wasser geht der grösste Theil schon bei 240°, der Rest beim Glühen fort. Bei der Analyse dieses Niederschlags (a) erhielt ich folgende Zahlen:

1) 0,6790 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0940 = 13,84 p.C.

*) **Schwgg.** Journ. 59, 272.

Der geglühte Rückstand gab, mit kohlensaurem Natr[illegible] schmolzen u. s. w. 0,3540 CaO,CO_2 = 0,1982 C[illegible] 33,89 p.C. und 0,0365 a. A. M. = 0,3853 AsO_5 = 65,[illegible]

2) 0,8405 Grm., bei 100° getrocknet, gaben bei 12[illegible] 0,0150 = 1,78 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,1[illegible] 14,04 p.C. Verlust.

3) 1,0025 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 12[illegible] 0,0285 = 2,84 p.C., bei 160° im Ganzen 0,0940 [illegible] p.C., bei 240° im Ganzen 0,1300 = 12,97 p.C., bei[illegible] hen im Ganzen 0,1400 = 13,97 p.C.

4) 0,5065 Grm., geglüht, gaben 0,4180 CaO,SO_3 = [illegible] CaO = 33,98 p.C. und 0,5440 a. A. M. = 0,3293 = 65,01 p.C.

5) 0,2155 Grm., geglüht, gaben, 6 mal mit NH_4Cl ge[illegible] 0,1450. Der wässrige Auszug enthielt nur 0,048[illegible] 0,0760 CaCl!

Vergleichen wir diess mit den nach der Formel

$$2CaO,AsO_5$$

berechneten Zahlen:

	Aeq.	Ber.	1.	4.
2CaO	28	32,75	33,89	33,98
AsO_5	115	67,25	65,85	65,01
		100,00	99,74	98,99

Das wasserhaltige Salz (3HO) sollte verlieren bei[illegible] gehen

	Ber.	1.	2.	3.
von 2HO	9,09	—	—	9,38
von 3HO	13,64	13,84	14,07	13,97

Die Analyse zeigt deutlich einen kleinen Ueberschuss [illegible] Kalk, dem entsprechend reagirte auch das Filtrat schw[illegible] sauer, sie zeigt aber auch, dass Mitscherlich mit Un[illegible] daraus schloss, der Niederschlag sei dreibasisches Salz ([illegible] selbe müsste 42,21 p.C. CaO enthalten).

b) Beim umgekehrten Verfahren der Fällung soll [illegible] Kotschoubey das so eben beschriebene Salz entstehen. [illegible] erhielt auf diesem Wege und bei Anwendung eines U[illegible] schusses des Natronsalzes eine natronhaltige Verbindun[illegible]

1) 1,0430 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° [illegible] = 4,03 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,1060 = 10,16 p[illegible]

antworte ich mit seinen eigenen Worten: (il) a été obtenu dans un liquide contenant un mélange de chlorure de calcium en excès et de l'arséniate de soude, il ne se produit qu'à la longue dans la liqueur diluée.

C. Salze der schweren Metalloxyde.

Von den Verbindungen der Arsensäure mit den Oxyden der sogenannten schweren Metalle habe ich nur einige vom Blei, Zink, Cadmium, Kupfer und Wismuth untersucht. Bei diesen Verbindungen schien es weniger nöthig, das zur Fällung zu verwendende Arseniat abzuwägen, denn erstens lässt sich hier der Punkt, in dem ein weiterer Zusatz keine Fällung mehr hervorruft, leichter treffen, andererseits sind diese Verbindungen in der bei der Fällung meistens frei werdenden Säure weit weniger löslich, so dass man keine neue Fällung durch einen Ueberschuss des neutralen Arseniats zu befürchten hat.

Zur Analyse wendete ich ausser den Trennungsmethoden durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium noch mitunter die Schmelzung mit Schwefel und kohlensaurem Natron und die Schmelzung mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron an; von letzterer muss ich aus dem oben erwähnten Grunde abrathen. Sehr angenehm ist die Methode der Schmelzung mit Schwefel im Wasserstoffstrom, weil man vermittelst derselben in kürzester Zeit genaue Resultate erhält. Ich fand sie auch für das arsensaure Cadmiumoxyd anwendbar, wofü[r] sie Fresenius nicht anführt.

Die meisten Analysen führte ich jedoch beim Cadmiu[m], Zink und Kupfer in der Weise aus, dass ich aus der mit Am[-]moniak übersättigten klaren Lösung durch ein Magnesias[...] geradezu die Arsensäure ausfällte. Nach 12—24 stündige[m] Stehen wurde abfiltrirt und nach einmaligem Auswaschen d[er] Niederschlag nochmals in möglichst wenig Salzsäure gelö[st] und durch Ammoniak gefällt, dann nach circa 6—12 Stunde[n] wieder abfiltrirt. Einen Zusatz von Weinsäure fand ich be[i] diesen Oxyden überflüssig.

Schliesslich bemerke ich noch, dass die Arseniate vo[n] Cu, Zn, Pb beim Glühen Spuren von arseniger Säure gebe[n].

aus der Uebereinstimmung derjenigen Analysen, welche ich sowohl mit getrockneten als mit geglühten Substanzen angestellt habe, wird man aber die geringe Bedeutung dieses Verlustes erkennen.

I. Arsensaures Bleioxyd.

Von den Bleisalzen habe ich nur das neutrale dargestellt und erwähne es überhaupt auch nur aus dem Grunde, weil ich es auf einem Wege erhielt, auf dem man nach der allgemeinen Angabe der Lehrbücher das basische Salz erhalten soll, nämlich durch Fällung von essigsaurem Bleioxyd mit sogenanntem neutralen arsensauren Natron. Von wem diese Angabe eigentlich herrührt, vermag ich nicht anzugeben.

Ich erhielt bei Zusatz von $2NaO,AsO_5$ zu essigsaurem Bleioxyd, so lange noch etwas fiel, einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich sehr leicht bis zum Verschwinden der Natronreaction (wie immer, durch Flammenfärbung) auswaschen liess. Die Analyse ergab:

1) 0,9770 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 150° nichts, beim Glühen 0,0300 = 3,07 p.C.

Der geglühte Rückstand gab, in Salpetersäure gelöst und durch Schwefelsäure gefällt 0,8490 PbO,SO_3 = 0,6248 PbO = 65,98 p.C., das Filtrat 0,5375 a. A. M. = 0,3253 AsO_5 = 34,35 p.C.

2) 1,7180 Grm., bei 125° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0495 = 2,87 p.C.

3) 0,9760 Grm., geglüht, gaben mit Schwefel im H-strome geschmolzen 0,6985 PbS = 0,6517 PbO = 66,77 p.C.

Nach der Formel

$$2PbO,AsO_5$$

ist die Zusammensetzung:

	Aeq.	Ber.	1.	3.
2PbO	111,5	65,98	65,98	66,77
AsO_5	115	34,02	34,35	—
		100,00	100,33	

Der Wassergehalt entspricht der Formel

$$(2PbO,HO)AsO_5$$

Ber.	1.	2.
2,59	3,07	2,87

II. Arsensaures Zinkoxyd.

Ich stellte diess Salz dar, um die bereits oben er Angabe von Mitscherlich zu prüfen, dass aus Zinklö durch neutrale arsensaure Alkalien dreibasisches Salz wird. Berzelius schreibt es $2ZnO,AsO_5$, ohne die lungsweise anzugeben. Otto erwähnt es nicht.

Zu einer Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd eine Lösung von $2NaO,AsO_5$ gesetzt, so lange noch etw Das Auswaschen des sehr voluminösen amorphen schlags geschah mit warmem Wasser und nahm ei lange Zeit in Anspruch. Das Filtrat reagirte sauer, g mit kohlensaurem Natron nur einen ganz geringen schlag. Die Analyse ergab Folgendes:

1) 1,2065 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 12 0,0160 = 1,33 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0 7,17 p.C. (= 5,92 p.C. der bei 125° getrockneten stanz).

Der geglühte Rückstand gab, in HCl gelöst, durch Amm niak und Schwefelammonium gefällt, u.s.w. 0,3210 Zn = 46,61 p.C.

2) 0,6835 Grm., geglüht, wurden in HCl gelöst, durch NH_3 im Ueberschuss und MgO,SO_3 gefällt. Erhalten 0,59 a. A. M. = 0,3580 AsO_5 = 52,38 p.C.

3) 1,0370 Grm., geglüht, gaben ebenso 0,9075 a. A. M. 0,5493 AsO_5 = 52,96 p.C. Das Filtrat gab, mit Schw felammonium versetzt, etc. 0,4820 ZnO = 46,48 p.C.

Zu den folgenden Analysen diente eine Substanz von ein zweiten Darstellung.

4) 0,8260 Grm., bei 100° getrocknet, gaben bei 120° 0,0140 = 1,69 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0610 7,38 p.C. (= 5,79 p.C. der bei 120° getrockn. Verbindun

5) 0,2570 Grm., geglüht, gaben mit Schwefel im H-stro 0,1435 ZnS = 0,1198 ZnO = 46,62 p.C.

6) 0,7230 Grm., geglüht, gaben, wie in 2) behandelt, 0,62 a. A. M. = 0,3759 AsO_5 = 52,00 p.C.

Aus diesen Analysen berechnet sich für das wasserf Salz die Formel:

$$5ZnO,2AsO_5 = 3ZnO,AsO_5 + 2ZnO,AsO_5$$

	Aeq.	Ber.	1.	2.	3.	5.	6.
5ZnO	40,5	46,82	46,61	—	46,48	46,62	—
$2AsO_5$	115	53,18	—	52,38	52,96	—	52,00
		100,00			99,44		

Der Wassergehalt bei 100° entspricht nur ungefähr der Formel

$$5ZnO,2AsO_5 + 4HO$$

Ber.	1.	4.
7,68	7,17	7,38

asser bei 120° der Formel

$$5ZnO,2AsO_5 + 3HO$$

Ber.	1.	4.
5,87	5,92	5,79

Das *basische Salz* $3ZnO,AsO_5$ erhielt ich durch Fällung on schwefelsaurem Zinkoxyd mit einer Lösung des dreibasischen Natronsalzes als einen gallertartigen Niederschlag. Das Filtrat reagirte sehr schwach alkalisch, es wurde durch Schwefelammonium nicht getrübt. Der Niederschlag enthielt inen kleinen Ueberschuss an Base, ebenso wie es von Graham*) bei dem auf gleiche Art erhaltenen Bleisalze beobachtet ist. Diess ergiebt sich aus folgenden Analysen:

1) 0,3920 Grm., geglüht, gaben mit Schwefel im Wasserstoffstrome 0,2520 ZnS = 0,2104 ZnO = 53,67 p.C.

2) 0,9550 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0955 = 10,00 p.C.

3) 0,3055 Grm., geglüht, gaben wie bei 1) 0,1975 ZnS = 0,1649 ZnO = 53,97 p.C.

4) 0,7405 Grm., geglüht, wurden in HCl gelöst, die Lösung durch Ammoniak und Magnesiasalz, das Filtrat durch Schwefelammonium gefällt. Erhalten 0,5505 a. A. M. = 0,3332 AsO_5 = 45,00 p.C. und 0,4730 ZnS = 0,3950 ZnO = 53,35 p.C.

Vergleichen wir diess mit der Berechnung:

	Ber.	1.	3	4
3ZnO	51,37	53,67	53,97	53,35
AsO_5	48,63	—	—	45,00
	100,00			98,35

Der Wassergehalt bei 100° entspricht der Formel

$$3ZnO,AsO_5 + 3HO$$

*) Pogg. Ann. 32, 51.

lich bestimmt. Erhalten 0,49
57,28 p.C. und 0,5245 a. A. M. =
8) 0,2585 Grm., geglüht, gaben b
fel im Wasserstoffstrom 0,169
58,28 p.C.

Diese Zahlen entsprechen der
Salz:

$$5CdO,2AsO_5 = 3CdO,AsO$$

	Aeq.	Ber.	1.
5CdO	64	58,18	—
$2AsO_5$	115	41,82	40,81
		100,00	

und für das wasserhaltige

$$5CdO,2AsO_5 +$$

	Ber.	3.	4
)	53,78	—	–
$)_5$	38,66	—	–
	7,56	8,20	7,
	100,00		

ei 120° noch kein
der Zusammenset
enden Zinksalzes,
ielleicht nicht mit
chemischen Ver
n haben. Aehnlic
lze.

Salz $3CdO,AsO_5$ w
es auch in allen ü
Analyse zeigte au

, bei 100° getrock
,61 p.C.
Rückstand gab, w
. M. = 0,2230 As
le das Cadmium
alten 0,4615 CdS =

n bildet sich gewöh
stallinischer Nieders
darauf achten, ihn

sich ins Grünliche. Er wurde mit warmem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaction ausgewaschen, dann getrocknet, zerrieben und nochmals mit warmem Wasser gewaschen, bis die Natronreaction nur noch schwach war. Getrocknet hatte die Verbindung eine schön hellblaue, nach dem Glühen eine mattgrüne Farbe. Bei der Analyse zeigte sich ein Natrongehalt.

1) 0,6285 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0345 = 5,49 p.C.

2) 0,6285 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nur 0,0040 = 0,64 p.C., beim Glühen im Ganzen 0,0415 = 6,60 p.C. (= 6,00 p.C. der bei 130° getrockneten Substanz).

Der geglühte Rückstand gab, in HCl gelöst, mit NH_4O und MgO,SO_3 0,5100 a. A. M. = 0,3087 AsO_5 = 52,59 p.C., das Filtrat, mit Schwefelammonium gefällt, 0,2580 Cu_2S = 43,95 p.C. CuO.

3) 0,7195 Grm., geglüht, wurden in HCl gelöst, mit SO_2 behandelt und durch HS gefällt. Das Filtrat gab eingedampft und geglüht 0,0730 NaO,SO_3 = 0,0319 NaO = 4,43 p.C.

4) 0,6455 Grm., bei 100° getrocknet, gaben, wie in 2) behandelt, 0,5250 a. A. M. = 0, 3177 AsO_5 = 49,22 p.C. und 0,2660 Cu_2S = 41,21 p.C. CuO.

Unter Annahme von 6,60 Glühverlust (2) giebt diess für die geglühte Substanz 52,70 p.C. AsO_5 und 44,12 p.C. CuO.

Aus diesen Zahlen lässt sich keine auch nur einigermassen wahrscheinliche Formel ableiten, ich begnüge mich daher, die gewonnenen Resultate der berechneten Zusammensetzung von $2CuO,AsO_5$ und $3CuO,AsO_5$ gegenüberzustellen

		[illegible]		Gef.		
	Aeq.	$2CuO,AsO_5$	$3CuO,AsO_5$	2.	3.	4.
CuO	39,7	40,84	50,88	43,95		44,12
AsO_5	115	59,16	49,12	52,59		52,70
		100,00	100,00			
				NaO	4,43	

Da mir zur Zeit, als ich diese Analysen anstellte, noch nicht bekannt war, mit welcher Hartnäckigkeit die unlöslichen arsensauren Salze mitunter Alkalien zurückhalten — ein

Ich lasse nun die Zahlen folgen, die ich bei der Analyse des durch Ammoniaksalz dargestellten Niederschlags erhielt. Eine ganz befriedigende Arsensäurebestimmung kann ich allerdings nicht anführen; da indess das Salz nur geringe Spuren von Ammoniak enthielt, so bleibt über die Zusammensetzung kein Zweifel.

1) 0,6505 Grm., geglüht, gaben, wie gewöhnlich behandelt, 0,5460 a. A. M. = 0,3305 AsO_5 = 50,81 p.C. und 0,3055 Cu_2S = 46,96 p.C. CuO.

2) 0,4235 Grm., geglüht, gaben beim Schmelzen mit Schwefel im Wasserstoffstrom 0,1990 Cu_2S = 46,98 p.C. CuO.

3) 0,2520 gaben ebenso 0,1195 Cu_2S = 47,42 p.C. CuO.

4) 0,3950 Grm., geglüht, wurden mit kohlensaurem Natronkali und Salpeter geschmolzen. Die Schmelze hinterliess beim Behandeln mit Wasser 0,1835 CuO = 46,46 p.C. Die Lösung gab nach Abscheidung der Kieselsäure 0,3560 a. A. M. = 0,2155 AsO_5 = 54,56 p.C.

5) 0,9675 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nur 0,0065, beim Glühen im Ganzen 0,0640 = 6,62 p.C. (= 5,98 p.C. der bei 130° getrockneten Verbindung).

Abgesehen von einem ganz geringen Ueberschuss an Kupferoxyd, berechnet sich daraus die Formel

$$5CuO,2AsO_5 = 3CuO,AsO_5 + 2CuO,AsO_5.$$

	Ber.	1.	2.	3.	4.
5CuO	46,32	46,96	46,98	47,42	46,46
$2AsO_5$	53,68	50,81	—	—	54,56
	100,00	97,77			101,02

Der Wassergehalt entspricht bei 130° der Formel

$$5CuO,2AsO_5 + 3HO.$$

Ber.	Gef.
5,93	5,98

Endlich bemerke ich noch, dass das Kupferoxyd im Stande ist, mit Arsensäure und Ammoniak Verbindungen einzugehen. Ich erhielt eine solche durch Fällung einer Kupfervitriollösung mit überschüssigem arsensauren Ammoniak, unter Zusatz von so viel Ammoniak, dass die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit möglichst neutral reagirte. Ich habe indess vorläufig nur den Glührückstand analysirt; er entsprach der Formel des vorigen Salzes.

V. Arsensaures Wismuthoxyd.

Ich erhielt diese Verbindung zuerst zufällig beim Auflösen eines wismuthhaltigen Kobaltglanzes in Salpetersäure als ein gelblichweisses Pulver; die mir damals unbekannte Unlöslichkeit in Salpetersäure veranlasste mich, die Verbindung genauer zu untersuchen, da ich vermuthete, dass sie sich zur Bestimmung des Wismuths verwerthen lassen würde.

Die Unlöslichkeit des arsensauren Wismuthoxyds in Salpetersäure ist schon von Scheele beobachtet worden. Thénard fand es in Salzsäure löslich. Berzelius giebt ihm die Formel $2BiO,AsO_5$ (Bi = 71), d. h. nach dem jetzt gebräuchlichen Atomgewichte des Wismuths

$$2BiO_3,3AsO_5.$$

Ich habe diese Verbindung nie erhalten, sondern stets

$$BiO_3,AsO_5,$$

im geglühten Zustande, bei 100—120°:

$$BiO_3,AsO_5 + HO.$$

Sie ist vollkommen unlöslich in Salpetersäure, selbst starker, bei Anwesenheit von Arsensäure oder arsensaurem Alkali, dagegen etwas löslich beim Vorwalten der Wismuthlösung. In Salzsäure löst sie sich dagegen leicht; die Lösung wir[d] durch eine hinreichende Menge Wasser so vollständig gefäll[t], dass das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht gebräu[nt] wird. Die Fällung ist nicht frei von Arsensäure, man ka[nn] ihr aber durch Wiederholung der Operation mehr und me[hr], vielleicht alle, entziehen. Durch ätzende Alkalien und A[m]moniak wird die Verbindung selbst in der Siedhitze und [bei] wiederholter Behandlung nicht vollständig zerlegt, dage[gen] gelingt die Zersetzung leicht vollständig durch wiederhol[tes] Lösen in Chlorwasserstoffsäure und Ausfällen mit Ammoni[ak].

Die von mir analysirte Verbindung war auf mehrere [ver]schiedene Arten erhalten.

a) Eine möglichst schwach saure Wismuthlösung w[urde] mit einer Lösung von $2NaO,AsO_5$ vermischt, welche auf 2 ... mehr als $3AsO_5$ enthielt. Weder Filtrat noch Wasch[wasser] enthielten Spuren von Wismuth.

1) 0,8106 Grm., bei 100° getrocknet, wurde in HCl g[elöst,] mit NaO,SO_2 gekocht und durch HS gefällt. De[r]

derschlag wurde mit Schwefelammonium ausgezogen, in Salpetersäure gelöst, durch kohlensaures Ammoniak gefällt; der Auszug durch HCl und KO,ClO_5 oxydirt und das Arsen bestimmt. Erhalten 0,5200 BiO_3 = 64,15 p.C. und 0,4355 a. A. M. = 0,2636 AsO_5 = 32,52 p.C.

2) 0,7123 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0160 = 2,24 p.C.
3) 4,3990 Grm., bei 100° getrocknet, verloren bei 130° nur 0,0075, beim Glühen noch 0,1030 = 2,34 p.C. der bei 130° getrockneten Verbindung.
4) 1,0820 Grm., geglüht, wurden in HCl gelöst, mit Weinsäure und Ammoniak versetzt und durch MgO,SO_3 gefällt. Im Filtrat das Wismuth durch Schwefelammonium. Erhalten 0,7030 BiO_3 = 64,97 p.C. und 0,5965 a. A. M. = 0,3611 AsO_5 = 33,37 p.C.

b) Eine stark saure salpetersaure Wismuthlösung wurde mit einem grossen Ueberschuss von Arsensäure versetzt. Das Filtrat enthielt kein Wismuth. Die Analyse ergab in dem Niederschlage einen kleinen Ueberschuss von Arsensäure, wie auch beim Glühen eine Verflüchtigung von etwas arseniger Säure bemerkt wurde.

1) 0,6977 Grm., bei 120° getrocknet, wurden wie in a, 4) behandelt und gaben 0,3920 a. A. M. = 0,2374 AsO_5 = 34,02 p.C. und 0,4430 BiO_3 = 63,50 p.C.
2) 2,7520 Grm., bei 120° getrocknet, verloren beim Glühen 0,1040 Grm. = 3,78 p.C.
3) 0,5445 Grm., bei 120° getrocknet, von einer anderen Darstellung verloren beim Glühen 0,0140 = 2,57 p.C.

c) Erhalten aus möglichst schwach saurer Wismuthlösung durch einen geringen Ueberschuss von $3NaO,AsO_5$. Die Analyse ergab:

1) 0,6370 Grm., bei 100° getrocknet, wurden in HCl gelöst, durch Ammoniak und Schwefelammonium gefällt, das Schwefelwismuth wie gewöhnlich als BiO_3 bestimmt. Erhalten 0,4185 = 65,70 p.C.
2) 0,6275 Grm., bei 100° getrocknet, verloren beim Glühen 0,0120 = 1,91 p.C.

etwas trübe durch das Filter zu ge-
wurde daher mit dem Auswaschen
nenge des Niederschlags in eine ge-
chale gespült. Die höchst geringe
lter gegangenen Niederschlags kann
n. Filter und Schale werden dann
hnell eintretenden Gewichtsconstanz
iederschlags ist nicht zu empfehlen,
von salpetersaurem Ammoniak die
irkt. Bei den Versuchen 1) und 2)
ures Natron, bei 3) Arsensäure zur

e Verbindung O_5+HO	= BiO_3	Also statt 100 gefunden
575	0,66917	99,88
605	0,69113	100,02
860	0,64257	99,93

sich das arsensaure Wismuthoxyd
smuthoxyds von den meisten andern
Eisenoxyd z. B. wird mit niederge-
jedoch nur einen Versuch mit Cad-
auch ziemlich befriedigend ausfiel.
ensäure.

ne Verbindung	= BiO_3	Statt 100
,5690	0,37082	101,45
—	—	—

gen, das arsensaure Wismuthoxyd
nsäure aus saurer Lösung zu be-
htiger erschien, als derartige Me-
führten zu ungünstigen Resultaten.
efriedigende Ergebnisse, später je-
t regelmässig. Ich habe nämlich
das arsensaure Wismuthoxyd in
rer Wismuthlösung nicht ganz un-
eit nimmt zu mit der Stärke der
n wieder, namentlich beim Aus-
zu schwach, so scheidet sich basi-
sführbarkeit der Methode scheitert

teratur nachzusehen im Stande war,
ung nur eine Notiz von Czudno-
Spectralprobe seiner in der hiesigen
räparate auswies, auch kein völlig

it dem Hermann'schen Präparate
, denn derselbe spricht von einem
er ganz aussergewöhnlichen Formel
yd nahm beim Erhitzen im Sauer-
cht zu, weder bei gelinder noch bei
ein Gewicht beim nachherigen Glü-
so dass ein Lanthansuperoxyd nicht
lie von Hermann beobachtete über
Sauerstoffmenge wohl einer Höher-
genden Didymoxyds zugeschrieben

Präparats veranlasste mich, eine
vorzunehmen, da über die Höhe
ei verschiedene Angaben gemacht

hatte beobachtet, dass das Sulfat
n über dem Gebläse seine Schwefel-
lig verliere und ein Gleiches beim
ht so schnell und vollständig statt-
rch Zufall die Bemerkung gemacht,
s Lanthansulfats bei höherer Tem-
grosser Wasserverlust eintrat, der
gewordener Schwefelsäure gesetzt
ter Versuch ergab, dass bei anhal-
Gebläse sämmtliche Schwefelsäure
rgab sich die Methode der Atomge-
m Sulfate von selbst, indem zuerst
rnt, und der Rückstand dann bis zu
ht wurde, wozu freilich ein min-
aftes Weissglühen bei circa 1,5 Grm.
war.

nz:

130 = 22,57 p.C.
192 = 33,333 „
254 = 44,09 „
576 99,993 p.C.

nz:

375 = 22,61 p.C.
015 = 33,16 „
69 = 44,24 „
08 100,01 p.C.

nz:

37 = 22,63 p.C.
73 = 33,051 „
66 = 44,310 „
26 99,991 p.C.

che:

22,5885
33,2533
a 44,1251
99,9669

rechnet sich das Atomgewicht des
, so dass man wohl 53 als richtige
d also 45 als das Atomgewicht des

er einzelnen Versuche würde es sein

52,472	La 44,472
53,000	„ 45
53,096	„ 45,096
52,985	„ 44,985
53,366	„ 45,360
53,625	„ 45,625

) für Lanthanoxyd und 45,09 für

ourn. 82, 395:

	36,08
	36,142
erg	44,38
	46,1
	46,3
	46,4

Mosander (ohngefähr)	46,47
Czudnowicz	46,77
Marignac	47,00
Hermann	46,456.

Die Eigenschaften des zu obigen Bestimmungen angewandten Lanthansulfats und des daraus erhaltenen Lanthanoxyds waren folgende:

Das Sulfat war in zarten weissen langen Nadeln krystallisirt, verlor erst über 200° sein Wasser, und vertrug ohne Zersetzung gelinde Glühhitze. Beim Entwässern wurden die glänzenden Krystalle matt. Das Oxyd sah, wie schon von Hermann angegeben, lachsfarbig aus, löste sich leicht ohne Aufbrausen und unter heftiger Erwärmung in Salpetersäure, gab mit Oxalsäure in stark salpetersaurer Lösung keinen, in verdünnter einen pulverigen weissen, nicht käsigen Niederschlag und wurde beim Stehen an der Luft durch Aufnahme von Kohlensäure zu weissem kohlensauren Lanthanoxyd.

XIX. Fernere Beiträge zur Isomorphie des Kaliums, Thallium Cäsiums und Rubidiums.

Die gleiche Krystallform entsprechender Verbindun der oben genannten Metalle habe ich auch an den Quadr laten beobachtet und eine ziemlich grosse Anzahl einzel Krystallisationen, in deren Mutterlauge Kali, Cäsion und bidion sich befanden, dargestellt, um den Einfluss der relat Menge jener Metalloxyde auf etwaige Winkelabweichun zu studiren. Da diese Salze bekanntlich im ein- und ein drigen System krystallisiren, so ist es oft nicht möglich w der theilweis mangelhaften Ausbildung der Krystalle d forderlichen 5 Winkelwerthe zu ermitteln.

Im Allgemeinen sind unter gewissen günstigen B gungen sehr grosse und ziemlich gut spiegelnde Kryst erhalten, die nicht so flächenreich sind, als das Kalisal mehr wie dieses Neigung zu treppenförmigen Ausfres gewisser Flächen besitzen. Am schlimmsten zerfressen sich die Krystalle des isolirten Cäsium- und des Rub quadroxalats, am schönsten ausgebildet die des isolirte

drexalats, welches ich überhaupt bis jetzt noch nicht
übrigen combinirt habe. Die Form desselben ist nach
vorläufigen Messungen mit der des Kalium-, Cäsium-
liumquadroxalats übereinstimmend.

unschlagenden Krystallmessungen und Analysen, für
nach einer scharfen Trennungsmethode des Cäsiums
ums noch vergeblich suche, werde ich später mit-
hoffte in dem Verhalten des Chlorcäsiums und
ns gegen Zinnchlorid eine Scheidungsmethode zu
e ist ebenfalls nicht genau. Ich erhielt nämlich
: Jahres durch die Güte des Herrn Heräus in
äparate, die Resultate seiner Scheidung des
n Cäsium und Rubidium, welche aus Cäsium-
innchlorid bestanden. Jedes derselben kry-
lern, das Rubidiumsalz besteht aus RbCl +
salz wahrscheinlich auch, doch haben meine
it genügend gute Zahlen geliefert. Diese
Wasser und verdünnter Salzsäure weit
s das entsprechende Kaliumsalz, und sie
sich ebenfalls verschiedene Löslichkeit,
bis jetzt keine Trennung des Cäsiums
1. Auch über diese Verbindungen werde
ttheilen. W.

XXI.

ınd Granatin, ein eigenthüm-
es Gestein.

Von

Hermann.

ähe der Mündung des Baches Ach-
sich ein sehr merkwürdiges Ge-
für Serpentin gehalten. Da es
äussere Beschaffenheit, als auch
esentlich vom Serpentin unter-
tersucht. Dabei zeigte es sich,

dass dieses Gestein aus einer homogenen Verbindung von Granat und Serpentin bestand, dass es mithin eine Mischung hat, die es von allen bisher bekannten Gesteinen unterscheidet. Ich habe es daher *Granatin* genannt, eine Bezeichnung, die aus den Worten Granat und Serpentin zusammengesetzt ist, um damit seine Zusammensetzung anzudeuten.

Eingewachsen in diesen Granatin sind die bekannten schönen Krystalle von Grossular und Vesuvian vom Wilui. Ausserdem finden sich darin, wiewohl viel seltener, pseudomorphe Krystalle in Triakistetraëdern, die Breithaupt Achtaragdit genannt hat. Da wir von letzterem Minerale bisher noch keine ausführliche Analyse besitzen, so habe ich es ebenfalls näher untersucht.

1) Ueber Granatin.

Der Granatin ist ein derbes Gestein von tuffartigem Ansehen, mit unebenem matten Bruche. Undurchsichtig Aschgrau.

Unter der Lupe erscheint das Gestein homogen, abe nicht ganz dicht, sondern etwas porös und zellig. Unter dem Hammer plattet es sich etwas ab und zerspringt schwer z unförmlichen Stücken und erdigem Pulver. Härte 3. Spe Gew. 2,66.

Das Pulver des Granatins braust *nicht* mit Säuren.

In der Zange erhitzt, schmilzt das Gestein an den Kante zu einer grauen Schlacke.

Im Kolben erhitzt, entweicht brenzliches Wasser.

Mit Flüssen giebt es Eisen- und Kiesel-Reaction.

Der geringe Gehalt des Gesteins an Eisenoxydul wurd wie folgt, bestimmt.

Feines Pulver desselben wurde mit seinem gleichen G wicht Fluornatrium gemischt. Dieses Gemenge wurde einem Gemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure und Wa zu einem dünnen Brei angerührt und unter Abschluss von so lange erhitzt, als sich Fluorsilicium entwickelte. Hie wurde die saure Masse mit Wasser verdünnt und mit Ch leon titrirt. Dabei fand sich nur ein Gehalt von 0,06 Eisenoxydul.

andtheile des Granatins wurd
t und dabei erhalten:

		Sauerstoff	
. . .	41,09	21,35	
. . .	9,75	4,55	11,79
. . .	8,83	2,65	
. . .	0,06	0,01	
. . .	16,10	4,58	
. . .	17,92	7,05	
. . .	6,25	5,55	
l . .	Spur		
	100,00		

die Summe des Sauerstoffs
ff der Kieselsäure und der
xyds, Eisenoxyduls und Kal
beträgt, so bleiben 9,56 Sau
entins; diese aber entsprec

ranatins bestand demnach

		in 100 Theilen
. . . . . .	18,40	43,32
. . . . . .	17,92	42,00
. . . . . .	6,25	14,68
	42,57	100,00

$g_3 \ddot{S}i_2 + 2\dot{\dot{H}}$ zusammengese
0 Theilen aus:

lsäure . .	44,14
rde . . .	42,97
r . . .	12,89
	100,00

atins dagegen bestand aus

		In 100 Theilen	
. .	22,69	39,53	
. .	9,75	16,97	
. .	8,83	15,37	15,47
. .	0,06	0,10	
. .	16,10	28,03	
	57,43	100,00	

$\dot{C}a_5 \dot{F}e)\ddot{S}i_3 + (\ddot{A}l^{3}/_{2}\ddot{F}e^{1}/_{2})\ddot{S}$
bestehen aus:

		In 100 Theilen	
6Si	2308,8	38,12	
3/2 Äl	963,4	16,11	
1/2 F̈e	500,0	8,86	16,38
1Ḟe	450,0	7,52	
5Ċa	1757,5	29,39	
	5979,7	100,00	

Der Granatin besteht mithin in 100 Theilen aus:

Granat . . .	57,43 Theile
Serpentin . .	42,57 „
	100,00 Theile

Nur hat sich das Eisenoxydul des Granats im [...] grösstentheils in Eisenoxyd umgewandelt.

2) Ueber Achtaragdit.

Ueber den Achtaragdit vom Wilui besitzen wir bere[...] einige Bemerkungen von Breithaupt. Danach hatte er d[...] Form $\frac{mOm}{2}$. Als Bestandtheile wurden bei einer qualitativ[...] Analyse gefunden: Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kal[...] Magnesia und Wasser. Ausserdem glaubte Breithaupt, da[...] das Mineral ursprünglich Helvin gewesen sein dürfte.

Eine andere Ansicht über die ursprüngliche Beschaff[...]heit des Achtaragdits stellte Auerbach auf. Derselbe zei[...] nämlich im vorigen Jahre in einer Sitzung der kaiserlich[...] mineralogischen Gesellschaft zu St. Petersburg Krystalle [...] Grossular vom Wilui vor, welche die hemiëdrische Form [...] Achtaragdits hatten. Auerbach war demnach der Ansi[...] dass der Achtaragdit ursprünglich Granat gewesen sein d[...] der durch Zersetzung eine erdartige Beschaffenheit ange[...]men habe.

So interessant Auerbach's Beobachtung einer Hemi[...] des Granats ist, so dürfte sich aber doch der Schluss [...] rechtfertigen lassen, dass der Achtaragdit ein zersetzter [...]nat sei; denn Granate in der Form von Triakistetraëder[...] doch nur äusserst selten, während holoëdrische Kryst[...] Achtaragdit bis jetzt noch gar nicht beobachtet [...] Wären sie zersetzter Granat, so müssten sie doch auc[...] gewöhnlichen Formen des Granats vorkommen.

Gestein

e urs
nur
mmen

chung
sky,
aragdi
infach

ein Tri



ganz
ichen
n. Sie
ante B

stetraë

2 Indi

e geme
re um
nzungs-
drische
elten vo
ziemlich
rschien.
lle war
beim A

im Innern heller,
. Spec. Gew. 2,32.
nit Salzsäure eine

eral an den Kanten

ien des Eisens und

stoff
,69
,10
,21
,09 } 14,50
,19
,68
–
,68

r Oxyde des Eisens
ler Kieselsäure, da
ch ist dem der Talk-
gegenwärtigen Zu-

it

ge Kohlensäure auf-
as Eisenoxydul des
wandelt.

en Zusammensetzung
s nur Vermuthungen
taragdits gegenwär-
IgH besteht, so wäre
es Minerals ursprüng-
= $2\dot{M}g_3\ddot{B}_4$ bestanden
r Form $\frac{O_2}{2}$ vor und

erung zusammen krystalli-
ate die Borsäure aus dieser
ein, wobei sich die Magnesia
le also eine Verbindung zu-
n Zustande, in der sich der
und von einer Zusammen-
er Achtaragdit gegenwärtig
und 6 At. $\dot{M}g\dot{H}$.

—

des Cers.

er jüngst zur Reduction des
des Resultat (Ann. Chem. u.

er Oxalate aus dem Cerit in
viel Salmiak und Chlorka-
d geglüht, bis der Salmiak
zene gröblich zerkleinerte
a mit Natrium in einen vor-
ntiegel und entfernte diesen
chmolzen und alles Natrium
grauen Masse befanden sich
ere Kugeln erhielt man, als
lorkalium bedeckt und dar-
elegt war, welches mit den

ar aus Cer zu bestehen, sie
a- bis bleigrau, geschmeidig
e Blei schneiden liessen. Das
5 bei + 12°. An der Luft
Vasser zersetzten sie erst bei
ire lösten sie sich energisch,
a sie sich leicht, in concen-
d, welches sich nur in con-
ad die bekannten Ceroxyd-

d
D
d d
usg

hme
lort

ubs

taub
öhre
d, u
Flug
nd e
e, u
en, g

: und Phosphorsäure), wie bekannt,
lze.
slichen Salze ist im Verhältniss z
Bestandtheilen gering und versch
mer Oertlichkeit, sowie an versch
leitung. Die geringste Menge lösl
staub der wagerechten Röhren, d
liegenden, am meisten der Stau
hrensystems, welcher gleichwei
rungen entfernt ist.
Gichtstaub der Rosenberger I
erhielt ich 76 Pfund Salze, als

ı löslichen Salzen ist die 1 —
oberen Wandungen der Röhr
Gichtsalz nenne*).
ıan eine stete Zunahme des Sa
Röhrensystems.
'robe *Gichtsalz*
echten Röhre 21,1 p.
echten Röhre 20,04 p
echten Röhre näher
15,0 p.
echten Röhre noch
2,41 p
ündung in die
n 2,41 p
2,07 p

ei Hohöfen verschiedener
wandten Erzen, Zuschläge
len.
er bisher, dass dieser Gicht
ıs fand ich dieses in alle

h im schweren Gichtstaub über
diese nur durch Herabfallen
nden Gichtsalzes hineingeko

Gase, welche in die Feuerungen eintreten, die untersuc
Menge zu gering, um einen sicheren Schluss ziehen zu könı

Bei dieser Gelegenheit sage ich Herrn Hüttenmei
Franz Meiser in Komorau, Herrn Hupfeld in Creuztl
sowie Herrn Verwalter Schimmelbusch in Hochdahl
besonders Herrn Verwalter Werlisch in Rosenberg mei
verbindlichsten Dank für Unterstützung meiner Versuche
für Abgabe zum Theil sehr bedeutender Mengen Gichtstau

XXIV.

Notizen.

1) Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in Graphitsort

empfiehlt Dr. Gintl (Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissens
in Wien. Bd. 57, 1868) folgende Methoden:

1) Der feingeriebene, bei 150—180° C. getrocknete
gewogene Graphit wird in ein 10—12 Cm. langes, circa 1
weites, am einen Ende zugeschmolzenes und etwas erweit
tes Röhrchen aus schwerschmelzbarem Glase gebracht, e
circa das 20fache des verwendeten Graphits betragende Me
vorher geglühten reinen Bleioxydes zugesetzt und aufs N
gewogen. Nachdem mit Hülfe eines Mischdrahtes das Bleiox
mit dem Graphit möglichst innig gemengt wurde, wird
Röhrchen vor einer Gebläselampe oder in einer guten Lö
rohrflamme unter Neigen und Drehen der Röhre erhitzt,
sein Inhalt völlig geschmolzen und kein Schäumen dessell
mehr wahrnehmbar ist. Nach Beendigung dieser Operati
die, wenn man nicht zu grosse Quantitäten verwendet
etwa 10 Minuten erfordert, lässt man das Röhrchen völlig
kalten und wägt abermals. Der sich ergebende Gewichtsv
lust ist Kohlensäure, aus deren Menge sich der Kohlenst
gehalt berechnet. Die Methode giebt selbst bei gerin
Quantitäten gute Resultate. Im Allgemeinen genügt es, 0
bis 0,1 Grm. Graphit und 1,5—3 Grm. Bleioxyd anzuwend

2) Man mengt eine gewogene Menge des feingepulver
Graphits, der nicht getrocknet zu sein braucht, aufs innig

mit einem Ueberschusse von salpetersaurem Kali, trägt das Gemenge in einen Porzellantiegel ein und erhitzt so lange, bis kein unveränderter Graphit mehr wahrnehmbar ist. Die erhaltene Schmelze, welche den Kohlenstoff des Graphits als Kohlensäure an Kali gebunden enthält, wird behufs der Bestimmung dieser, am besten in einen Kohlensäure-Bestimmungs-Apparat gebracht und durch Zersetzung mit Salpetersäure die Kohlensäure ausgetrieben, oder man kann in der wässerigen Lösung der Schmelze durch Fällen mittelst Chlorcalcium-lösung die Kohlensäure als Kalksalz fällen, und dessen Menge auf gewöhnliche Weise acidimetrisch bestimmen. Auch diese Methode giebt gute Resultate. Doch steht sie der ersten im Allgemeinen nach.

Vergleichende Versuche gaben folgende Resultate:

	Graphitsorte a.	Graphitsorte b.
Elementaranalyse	96,74 p.C. C	87,71 p.C. C
Methode 1	96,31 „ C	87,78 „ C
Methode 2	96,11 „ C	87,92 „ C

2) Barytocölestin.

F. Ullik hat mehrere Cölestine von verschiedenen Fun
orten analysirt, die sich im Mineraliencabinet des lands
Joanneum in Graz befinden und die sich durch einen bed
tenden Barytgehalt auszeichnen, namentlich ein angeblic
Cölestin vom Greiner in Tyrol. Herr Oberbergrath v. Zep
rovich constatirte zuerst eine Verschiedenheit vom Cöle
in den mineralogischen Verhältnissen und Prof. Dr. Gott
erkannte spectralanalytisch einen hohen Barytgehalt. D
Barytocölestin vom Greiner enthält BaO,SO_3 und $SrO,3S$
nahezu gleichen Mengen. Von diesem Mineral sind auch
Zersetzungsproducte vorhanden, die nach den Analys
Vf. aus jenem durch Umwandlung des SrO,SO_3 in S
und allmähliche Hinwegführung des letzteren entstande

Vf. stellte Versuche an über die Einwirkung einer
von Kalkcarbonat in kohlensaurem Wasser auf SrO,S
fand, dass durch den gelösten CaO,CO_2 der SrO,SO_3 in
überführt werden kann. Dadurch wird es wahrschei
macht, dass, bei der allgemeinen Verbreitung von

die CaO,CO_2 enthalten, auch der Barytocölestin durch solche jene erwähnte Zersetzung erlitten hat. Bei den Versuchen wurde ein eigenthümliches Verhalten des SrO,SO_3 zu CaCl bei Gegenwart von Weingeist erkannt. Enthält eine Lösung von CaCl geringe Mengen von SrO,SO_3 gelöst, so erfolgt, wenn man die Lösung einengt und mit Weingeist versetzt, eine Umsetzung zwischen SrO,SO_3 und CaCl, indem CaO,SO_3 abgeschieden wird und SrCl in Lösung geht.

(Anz. d. Wien. Akad. No. 13, 1868.)

---

3) Feuerbeständigkeit der Thone.

Dr. Engelbert Richters hat „Untersuchungen über die Ursachen der Feuerbeständigkeit der Thone“ als Inauguraldissertation (Breslau, Druck von Korn) veröffentlicht. Die Hauptresultate der werthvollen Arbeit hat der Vf. in folgenden Schlusssätzen zusammengefasst:

1) Die Feuerbeständigkeit eines Thons wird nicht durch den Gehalt desselben an Thonerde wesentlich, und in erster Reihe bestimmt.

2) Durch den bedeutenden Gehalt an Kieselsäure *allein* ist das Schmelzen eines Thons nicht zu erklären.

3) Das Schmelzen eines Thons in hohen Temperaturen wird nicht *allein* und hauptsächlich bedingt durch die Menge der in ihm enthaltenen Flussmittel.

4) Die Schmelzbarkeit eines Thons hängt vielmehr von den Gewichts-Mengen und Verhältnissen ab, in denen *Kieselsäure* und *Flussmittel* in ihm vorkommen.

5) Der Einfluss der verschiedenen Flussmittel auf die Schmelzbarkeit der Thone ist ein quantitativ verschiedener.

6) Durch das *gleichzeitige* Vorkommen *verschiedener* Flussmittel in einem Thone wird der Einfluss jedes einzelnen auf die Schmelzbarkeit des Thons nicht erhöht.

7) *Aequivalente* Mengen der als Flussmittel auftretenden Basen äussern auf die Schmelzbarkeit der Thone mit gleichem Thonerde- und Kieselsäuregehalt einen gleichen Einfluss.

8) Die Gewichtsmenge der Flussmittel, durch welche die Feuerbeständigkeit von Thonen *verschiedener* Zusammen-

XXV.

Chemische Untersuchungen über die Galle

Mittheilungen aus dem pathologischen Laboratoriu
St. Thomas-Hospitals zu London.

Von
J. L. W. Thudichum, M. D.

I. Ueber das Bilirubin oder Cholephäin

1) Rückblick auf die frühere Literatu

Der Gallenfarbstoff hat zu verschiedenen Zei
merksamkeit der Chemiker auf sich gezogen.
Versuche, denselben aus der Galle auszuziehen,
Berzelius gemacht. Er erhielt eine gelbe, in Aet
natronhaltige Substanz und nannte dieselbe Bilifu
den grünen Stoff versuchte er aus der Galle z
indem er ihn an Baryt band. Nach Entfernung der
durch Schwefelsäure blieb ihm Biliverdin. Spät
Scherer (Ann. d. Chem. u. Pharm. 53, 377) den
stoff aus dem Harn von gelbsüchtigen Personen
und theilte Elementaranalysen eines daraus
Stoffs, sowie eines auf andere Weise aus Galle
reiteten Farbstoffs mit. Der Farbstoff aus Gallenst
auch von Hein und Marchand (Physiolog. Ch
Elementaranalyse unterworfen. Der Unreinheit
halber erhielten auch diese Chemiker kein gen
sultat. Ein Fortschritt in unseren Kenntnissen vo
dieses Stoffs wurde durch die Untersuchung von
macht (Pogg. Ann. 84, 106). Er reinigte den F
Gallensteinen durch Auflösen in kohlensaurem
schied durch Alkohol den braunen von dem grüne
dann untersuchte er den Uebergang des braunen
grünen, unter dem Einfluss von Alkalien und Luft
auf Grund mehrerer Elementaranalysen den Vorga
Oxydationsprocess dar. 1 Aeq. Biliphäin nahm n
1 Aeq. Sauerstoff auf und ging dadurch in 2 Ae
über ($C_{32}H_{18}N_2O_9 + O = 2(C_{16}H_9NO_5)$). Die Exi

r indessen sehr zweifelhaft, da man keine
lung mit einer ungeraden Anzahl von Sauer-
kannte. Nachdem Valentiner (Güns-
I. F. 1, 46, 1859) mittelst Chloroform einen
per aus Gallensteinen ausgezogen hatte, den
rklärte, wandte auch Städeler (Frerichs,
tc.) dieses Lösungsmittel auf Gallensteine an
allisirtes Gallenbraun, Biliphäin, dem er
en die Formel $C_{18}H_9NO_4$ zuschrieb. Späte
te Städeler (Ann. d. Chem. 132, 323) ein
g über die Gallenfarbstoffe in menschliche
rin er auf Grund von Elementaranalyse
wichtsbestimmung dem jetzt Bilirubin b
e Formel $C_{32}H_{18}N_2O_6$ zusprach. Er bec
gang desselben in Biliverdin wie Hein
Process, ohne dafür Analysen beizubring
Bilirubin durch Aufnahme von 2 Was
aivalenten in Biliverdin übergehe, den
Formel $C_{32}H_{20}N_2O_{10}$ beilegte. Er un
scin, welches direct aus Gallensteinen
Bilirubin dargestellt, zu diesem jedoc
erhältniss gebracht wurde. Seine e
$C_{32}H_{20}N_2O_8$, also nur um zwei HO, we
n der des Bilirubins verschieden. A
ng liefert es kein Biliverdin. So
er noch das Biliprasin, das ebenfal
nstlich dargestellt wurde, bei der A
welchen man die Formel $C_{32}H_{22}N_2$
sich von dem hypothetischen Bili
halt von 2HO und eine Farbenr
ösung mit Ammoniak unterschie
it aus Biliverdin erhalten, auch
gt, vermöge deren es davon
ahr 1861 theilte ich der physiol
sociation for the Advancement
n über die Verwandlung des
f und salpetrige Säure
Gallensteine (London,

ausführlicher angegeben wurden. In der Folge ergaben meine Analysen des aus Ochsengallensteinen erhaltenen Bilirubins Zahlen, welche noch genauer als die früheren Resultate Städeler's mit der Formel $C_{18}H_9NO_4$ übereinstimmten. Auch analysirte ich das aus solchem reinen Bilirubin durch Alkali und Lufteinwirkung erhaltene Biliverdin, und fand, dass dasselbe weder als ein Oxyd, noch als ein Hydrat oder Oxydhydrat des Bilirubins betrachtet werden könne.

Eine Arbeit von Maly, welche unterdessen erschien (Ann. d. Chem. 1864), erklärte den Uebergang des gelben oder rothen Farbstoffs in den grünen, als auf einem Austritt von Amid beruhend. Städeler's Versuche sind nach einer Angabe dieses Forschers ausschliesslich mit Menschengallen-
worden. Doch ist es wahrscheinlich, dass
reichste Stein, den er beschreibt, von einer
Maly's Versuche wurden mit Farbstoff aus
erschiedenen Krankheiten verstorbenen Men-
t. Da nun meine zuverlässigsten Resultate
ssen der obigen Forscher nicht übereinstimm-
ate ich Farbstoffe aus Galle und Gallensteinen
enschen und Schwein, und da es mir gelang
nsicht als richtig zu beweisen, und die Irr-
eren Forscher so vollständig aufzuhellen, dass
suchungen unterstützen, entschloss ich mich,
he Mittheilung zu veröffentlichen.

les rothen Farbstoffs aus Ochsengallensteinen.

ngallensteine werden gepulvert und durch
Dabei entsteht viel Staub, der den Arbeiter
hartnäckig anhaftenden gelben Farbe über-
Luftwegen muss man ihn durch vorgebundene
iessen. Das Pulver wird sodann mit heissem
hrt, in derselben Weise wie Köchinnen das
anrühren, um zu verhüten, dass sich Staub-
Wenn alles wohl benetzt ist, giesst man eine
eissen Wassers zu, unter starkem Rühren und
rere Tage stehen. Man giesst sodann die über
hende Flüssigkeit ab. Wenn man nicht den

andere Flasche befestigte Heber
Saugen etwas von Luft entleert
tion wird die Flüssigkeit vollstä
rothen Lösung wird das meiste
rothe, hier und da grün gefär
Filter gebracht und mit Chloro
ohne Beimischung von Grün er
nur noch gelblichröthlich gefärb
nahe schwarzgrün gefärbte Mut
engen mit Alkohol versetzt und
gefällte Bilirubin abfiltrirt und
In der Alkohol-Mutterlauge bild
so erhaltene Farbstoff erschein
Erhitzen des Nitrats erhaltene
wechseln ähnlich. Absoluter
ndartiges un
an ihn zur V
n und Fällu
kohol reinige
loroform wie
hat, kommt e
rocknet alsd
säure, um d
och habe ich
ng von kaust
mit dunke
t von den z
iltrirt werde
ch der roth
ird möglichs
; haltenden F
ten Alkohol
erwärmt un
roform brauc
st wird, als g
. Doch färbt
und muss al
lt werden.

Innern bleibt das Pulver lange Zeit unverändert. Kocht man es mit Wasser während einiger Zeit, so nimmt es dieselbe braune Farbe an.

In Wasser ist der Stoff ganz unlöslich, wenig löslich i[n] kochendem absoluten Alkohol, mit gelber Farbe; filtrirt ma[n] diese Lösung durch Papier, so bleibt der Farbstoff der erst[en] Portionen der Lösung an den Papierfasern haften und der [...] kohol fliesst beinahe farblos ab. In Aether ist er wenig lösl[ich] etwas löslicher in Schwefelkohlenstoff und in Benzol. [...] beste Lösungsmittel ist Chloroform, wovon 1000 Theil[e] [...] Theile, 586 Theile daher einen Theil Bilirubin lösen. Di[e] [...] sung ist prächtig dunkelroth gefärbt. Die Sonnenstr[ahlen] verfärben diese Lösung zu Braun und Schwarz, wahrsche[inlich] durch Bildung von Salzsäure. Der Zusatz von wäs[...] Salzsäure bringt einen Niederschlag in der Lösung [...] Leitet man indessen trockenes Salzsäuregas in die Lös[ung] zur Sättigung, und destillirt alsdann Chloroform un[d] [...] vollständig ab, so bleibt eine Mischung von zwei [...] grünen Körpern übrig, die sich nicht durch Alkohol [...] beide löslich sind, wohl aber durch Aether, worin n[...] löslich ist, trennen lassen. Das Bilirubin geht ganz [...] neuen Verbindungen über.

4) Elementar-Bestandtheile des Cholephäins[...]

Bilirubin, das nach der obigen Beschreibung z[...] und in der Leere getrocknet worden war, verlor noc[h] [...] Wasser bei 100°C. und blieb dann bei einer Temper[atur] [...] 120—130° von stätigem Gewichte, doch wurde es e[...] dunkler.

Bei der Elementaranalyse gab es die folgenden R[esultate]:

I. 0,2564 Grm. Bilirubin enthielten 0,1693 Θ und [...] H = 66,02 p.C. Θ und 5,978 p.C. H.

II. 0,2096 Grm. bei 110° C. getrocknet, gaben 0,[...] $\Theta\Theta_2$ und 0,1157 Grm. $H_2\Theta$ = 66,41 p.C. Θ und 6.[...]

III. 0,2341 Grm. gaben 0,5632 Grm. $\Theta\Theta_2$ und 0[...] = 65,61 p.C. Θ und 5,95 p.C. H. Die zu dieser A[nalyse verwendete] [...] wandte Verbrennungsröhre war ein wenig zu klein[...]

IV. 0,5105 Grm. Bilirubin im Wasserbade [...]

trocknet, wurde mit Kupferoxyd, zuletzt im Kohlensäurestrom verbrannt, nachdem die Röhre durch Kohlensäure von Luft befreit worden war. Es wurden 40,5 CC. Stickstoff erhalten. Temperatur 21° C. Barometer 762,00 Mm. $\frac{40{,}5\,(762 - 18{,}495)}{760 \times 1{,}07686}$ $\times\, 0{,}0012565 = 0{,}046226$ oder 9,05 p.C. N.

V. 0,5605 Grm. wurden mit Natronkalk verbrannt. Nach Erhitzen des Platins blieben 0,375 Grm. Pt, gleich 0,5319 Grm. Stickstoff oder 9,49 p.C. N.

VI. Das Bilirubin, von welchem das Material für die vorgehende Analyse genommen worden war, wurde in einer alkoholischen Lösung von äusserst reinem kaustischen Kali aufgelöst und nach dem Filtriren in zwei aufeinanderfolgenden Abtheilungen durch Salzsäure aus der Flüssigkeit gefällt. Die erste Portion wurde mit Alkohol gewaschen und in der Leere getrocknet. Sie hinterliess beim Verbrennen keinen Rückstand, hatte eine braunrothe Farbe und bestand in harten Körnern. Die Dichte der Substanz war viel grösser als die des aus Chloroform abgesetzten Bilirubins. Es wurde im Dampfofen getrocknet.

0,4925 Grm. wurden mit Natronkalk verbrannt. Die Operation hinterliess 0,3065 Pt, gleich 8,82 p.C. Stickstoff. In dieser Analyse erschien eine ungewöhnliche Menge flüchtigen Kohlenwasserstoffs. Nimmt man das krystallisirte Platinsalz, welches vom Filterpapier abgeschabt wurde, allein in Rechnung und lässt eine äusserst geringe Menge Platin, welche am Papier hing, ausser Betracht, als wahrscheinlich nur mit oxydirtem Kohlenwasserstoff verbunden, so erhält man für Stickstoff 8,3 p.C., oder das Mittel der beiden Bestimmungen ist 8,56 p.C. Aus den nachstehenden Daten lässt sich nun die empirische Formel des Bilirubins genügend berechnen.

Vergleich der Empirie und Theorie der Elementar-Zusammensetzung des Cholephäins.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
Θ	66,02	66,41	65,61	—	—	—	66,01
H	5,97	6,13	5,95	—	—	—	6,01
N	—	—	—	9,05	9,49	8,56	9,03
Θ	—	—	—	—	—	—	18,95
							100,00

ner Säure beinahe unverändert nieder. Im Falle das Am-
oniak im Ueberschuss vorhanden, so ist das Bilirubat ein
eutrales und aus seiner Lösung fällen die neutralen Salze des
alciums und Baryums neutrale Erdsalze des Bilirubins. Wenn
ingegen das Ammoniak vollständig mit einem vorgesehenen
Ueberschuss von Bilirubin gesättigt worden ist, so fällen die
eutralen Erdsalze halbsaure oder Sesquisalze. Aus dieser
neutralen Ammoniaklösung fällt Silbernitrat das einfach ge-
wässerte neutrale Cholephäinsilber; aus der alkalischen Lö-
sung hingegen, aus welcher Erdsalze neutrale Verbindungen
fällen, wird durch Silber- und Bleisalze basisches Cholephäinat
niedergeschlagen.

Das Bilirubinammonium ist leicht löslich in starkem Al-
kohol, unlöslich in Aether.

B. Bilirubin-Kalium und Natrium.

Bilirubin löst sich leicht in den fixen kaustischen Alka-
lien, und bei augenblicklicher Neutralisation dieser Lösung
mit Säuren fällt es in rothen oder grünlichen Flocken nieder
Hat man die Lösung erwärmt oder gekocht, so ist der Nieder-
schlag stets grün. In einer alkoholischen Lösung von Kali löst
es sich mit bräunlichrother Farbe auf, und wird daraus durch
Salzsäure in braunen voluminösen Flocken wieder gefällt
welche sich leicht mit Alkohol rein waschen lassen und in
Chloroform löslich sind. Aller gebildete grüne Farbstoff bleibt
in der sauren alkoholischen Flüssigkeit gelöst. Die Kalium-
verbindung ist unlöslich in Aether, weniger löslich in concen-
trirter kaustischer Kalilösung als in Wasser, und durch Ueber-
schuss von dicker Lauge aus concentrirter Lösung fällbar, und
unlöslich in Chloroform. Aus einer Lösung von Bilirubin in
Chloroform kann aller Farbstoff durch Schütteln mit Wasser
dem etwas Kali- oder Ammoniaklauge zugesetzt ist, entfernt
werden. Wenn eine Lösung in einem der fixen Alkalien wäh-
rend einiger Zeit in einer offenen Schale erwärmt und in einer
Flasche mit Luft geschüttelt wird, oder Luft vermittelst eines
Wasserblasebalgs hindurch geleitet wird, so wird das Biliru-
bin bei genügender Dauer der Einwirkung vollständig in Bi-
liverdin verwandelt. Natriumlösungen verhalten sich wie die

des Kaliums. Auch kohlensaure Alkalien wirken ähnlich, nur langsamer.

6) Verbindungen des Cholephäins mit Silber.

A. Neutrales einfach gewässertes Silber-Cholephäinat.

Eine neutrale ammoniakalische Lösung von Cholephäin, welche durch Digestion eines Ueberschusses von Cholephäin mit wässerigem Ammoniak bereitet worden war, wurde mit Silbernitrat gefällt. Der Niederschlag hatte eine röthlich-braune Farbe und wurde nach genügendem Aussüssen mit Wasser in der Leere über Schwefelsäure getrocknet. Alles Licht ward während des Trocknens von der Verbindung abgehalten.

a) 0,3207 Grm. nach dem Verbrennen und Behandeln des Rückstandes mit etwas Ammoniaknitrat hinterliessen 0,1207 Silber, gleich 37,63 p.C. Ag.

b) 0,2545 Grm. nach Verbrennen und Behandeln des Rückstandes mit etwas Salpetersäure hinterliessen 0,095[...] Silber oder 37,52 p.C. Ag.

c) 0,293 Grm. verbrannt und mit ein wenig Salpetersäure behandelt hinterliessen 0,1085 oder 37,03 p.C. Ag.

Das Mittel dieser Bestimmungen ist 37,39 p.C. Ag.

Wenn man nun in Betracht nimmt, dass die Analysen de[s] Cholephäins oder Bilirubins zur empirischen Formel $C_9H_9N[\Theta_2]$ führen, so kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die in de[n] oben beschriebenen Silbersalze enthaltene Menge Silber ge[nau] derjenigen entspricht, welche eine neutrale, einfach gewässe[rte] Verbindung von der Formel $C_9H_{10}AgN\Theta_3$ erfordert. [...] mit einem Atom Wa[sser ...] anomal*) auch immer ein Silbersalz sein möge, es ist jetzt gewiss, dass die Elementarzusam[men]setzung und das Molekül des Cholephäins durch die Fo[rmel] $C_9H_9N\Theta_2$ ausgedrückt wird.

*) Der Leser wird hier an die Hippursäure erinnert, deren Silbersalz auch 1 Atom Krystallwasser enthält. Dieser merkwürdi[ge Um]stand gab vor Jahren zu einer Controverse über das Atomgewi[cht der] Hippursäure Veranlassung, welche durch Liebig endgültig e[ntschie]den wurde.

Vergleich der Theorie und Empirie des im Vacuo getrockneten Silber-Cholephäinats.

Symbole	At.-Gew.	In 100 Th.	Gef.			
			a.	b.	c.	Mittel
C_9	108	37,50	—	—	—	—
H_{10}	10	3,47	—	—	—	—
Ag	108	37,50	37,63	37,52	37,03	37,39
N	14	—	—	—	—	—
O_3	48	—	—	—	—	—
	288					

B. Basisches wasserfreies Silber-Cholephäinat.

Eine kleine Menge Cholephäin, welche wiederholt durch Lösen in Chloroform und in alkoholischer Kalilösung gereinigt worden war, wurde in Ammoniak gelöst und mit Silber-
Niederschlag erschien, so wurde
ınd das ganze dann mit Salpeter-
lität abgestumpft. Der jetzt er-
ıss die Flüssigkeit farblos; er
n und in der Leere getrocknet.
lständigem Trocknen in der Leere
im Dampfschrank getrocknet und
eraturen, welche von 90° C. all-
Das Gewicht der Substanz fiel
um eine ziemlich unbedeutende
nen blieben 0,3085 Grm. Silber

ber Schwefelsäure unter der Luft-
nicht weiter auf höhere Tempe-
n 0,1 Silber, oder 55,86 im Hun-
ı der ersten Analyse a) erhaltene
durch die erste Wägung vor dem
ıad erhaltenen Menge Salz, näm-
),14 p.C. Silber.
mittelt, dass das Cholephäinsilber
ist, und dass wenn diese Lösung
ıssigem Silbersalpeter auf einen
nzenden Alkalinitätsgrad herab-
Salz niederfällt. Seine Theorie
freie und mit einfach Silber ver-

bundene Cholephäin bekannten Thatsachen her und wird durch die Analysen bestätigt; seine Formel ist $C_9H_7Ag_2NO_2$. In dieser Verbindung sind daher zwei Wasserstoffatome durch zwei Atome Silber ersetzt. Ich werde später eine analoge Bleiverbindung beschreiben, in welcher zwei Atome Wasserstoff durch ein didynamisches Atom Blei ersetzt sind. Ihre Formel ist $C_9H_7PbNO_2$, und sie ist eine wesentliche theoretische Stütze für die Annahme, dass das oben beschriebene basische Silbersalz eine wirkliche feste Verbindung und nicht nur eine zufällige Mischung sei.

Vergleich der Theorie und Empirie des basischen Cholephäinsi…

Symbole	At.-Gew.	In 100 Th.	Gef. a.	b.	c.	Mittel
C_9	108	28,69	—	—	—	—
H_7	7	1,85	—	—	—	—
Ag_2	216	57,29	56,61	56,41	55,86	56,27
N	14	—	—	—	—	—
O_2	32	—	—	—	—	—
	377					

7) Ueber die Cholephäinate des Baryums und Calc…

A. Neutrales Cholephäin-Baryum.

Eine ammoniakalische Lösung des Cholephäins, … Ueberschuss von Ammoniak enthielt, wurde durch … ryum gefällt. Der dunkel grünlich braune Niederschl… gewaschen, bis die Filtrate frei von Baryum waren … trate waren alle etwas grün gefärbt und setzten be… grüne Flocken ab. Die Verbindung wurde bei 1… trocknet und bildete ein dunkelbraunes Pulver.

a) 0,4445 Grm. wurden über der Gebläseflamme … brannt und der Rückstand mit Schwefelsäure e… 0,2085 schwefelsaures Baryum, entsprechend 0… oder 27,56 p.C. Ba.

b) 0,415 Grm. verbrannt u. s. w. liessen 0,1… oder 27,55 p.C. Ba.

c) 0,328 Grm. mit chromsaurem Blei verbra… 0,1175 Wasser und 0,5362 Kohlensäure, gleich… und 44,58 p.C. C.

Diese Thatsachen entsprechen den Anford…

Theorie einer dem neutralen Silbersalz genau analogen Baryumverbindung, in welcher ein zweidynamisches Atom Baryum, zwei Moleküle Cholephäin durch Ersatz eines Atoms Wasserstoff in jedem derselben zusammenschweisst; ausserdem treten zwei Moleküle Wasser in die Verbindung ein.

Vergleich der Theorie und Empirie des Baryumcholephäinats,

$$\mathrm{C}_{18}\mathrm{H}_{20}\mathrm{BaN}_2\mathrm{O}_6.$$

Symbole	At.-Gew.	In 100 Th.	Gef. a.	b.	c.
C_{18}	216	43,46	—	—	44,58
H_{20}	20	4,02	—	—	3,98
Ba	137	27,56	27,56	27,55	—
N_2	28	—	—	—	—
O_6	96	—	—	—	—
	497				

B. Halbsaures Baryum-Cholephäinat oder Sesquicholephäinat.

Dieses Salz wurde bereitet durch Fällen einer durch Digeriren mit Ueberschuss von Cholephäin vollständig neutralisirten Lösung mit Chlorbaryum. Der Niederschlag wurde zuerst mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol digerirt, gekocht und gewaschen, bis derselbe farblos ablief, und zuletzt im Dampfschrank getrocknet. Er behielt eine braunrothe Farbe, nach dem Pulvern jedoch nahm er während des Trocknens an der Oberfläche eine dunkelbraune Farbe an. Er wurde bei 100° getrocknet, bis er constant blieb, und dann bei 100° C.

a) 0,6552 Grm. hinterliessen nach dem Verbrennen und Behandeln mit $\mathrm{H_2SO_4}$ 0,2297 Grm. schwefelsaures Baryum, entsprechend 20,66 p.C. Ba.

b) 0,3703 Grm. liessen 0,1294 Grm. schwefelsaures Baryum, gleich 0,0761 Grm. oder 20,60 p.C. Ba.

c) 0,1868 Grm. mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten 0,0783 Wasser und 0,3528 Kohlensäure, entsprechend 51,50 p.C. C und 4,65 p.C. H.

d) 0,3567 Grm. lieferten 0,1316 $\mathrm{H_2O}$ und 0,6509 $\mathrm{CO_2}$, entsprechend 49,76 p.C. C und 4,098 p.C. H.

In dieser Analyse zersprang die Röhre am Ende der Operation, als das Kali in die Sicherheitsblase des Apparats zurückstieg, so dass das Residuum an Kohlensäure und Wasser nicht ausgesogen werden konnte. Uebrigens zeigen diese

b) 0,767 liessen beim Verbrenne
lcium, oder 9,88 p.C. Ca.

c) 0,418 nach dem Verbrennen un
säure liessen 0,141 schwefelsaures Ca

d) 0,522 mit chromsaurem Blei v
asser, oder 0,0263 H, gleich 5,04 p
leich 0,27327 C oder 52,35 p.C. C. Di
er Verbrennung, als eben Luft hindur

e) Von einem zweiten Präparate v
nd liessen 0,073 kaustischen Kalk, di
,1645 wogen und somit 11,02 p.C. Ca

f) 0,411 Grm. liessen 0,0675 ka
0,146 schwefelsaures Calcium, oder 10

g) 0,3235 Grm. mit chromsaurem
0,1465 H_2O, gleich 0,016277 oder 5,03
CO_2 oder 0,17781 Grm., gleich 54,96

h) 0,346 Grm. mit chromsaurem
0,145 H_2O und 0,6885 CO_2, gleich 54,

Die von diesen Daten abgeleitete

phäinat $C_{18}H_2$
en beschriebe
n müssen wir
che durch ein
on

h der Theorie
wird die Richt
en.

100 Th.	a.	
4,00	—	–
5	—	–
0	9,63	9,
—	—	–
—	—	–

Gef.		
f.	g.	
—	54,96	54
—	5,03	4
10,44	—	–

4.

olephäinats auf der einen und des halbsauren auf der an-
ren Seite sehr deutlich.

eutrales Calcium-Cholephäinat, $\Theta_{16}H_{20}\Theta aN_2\Theta_6$. At.-Gew. = 400.			Halbsaures Calcium-Cholephäinat, $\Theta_{27}H_{29}\Theta aN_3\Theta_8$. At.-Gew. = 563.		
	Theorie	Gef.		Theorie	Gef.
Θ	54	53,96	Θ	57,54	60,37
H	5	4,9	H	5,15	5,74
Θa	10	10,17	Θa	7,1	6,91

In seinen Untersuchungen über den Farbstoff menschlicher allensteine stellte Städeler eine Calciumverbindung des ilirubins dar, welche ihm bei der Analyse 9,1 p.C. Calcium-xyd ergab. Von der Annahme ausgehend, dass diese Verbin-ung ein normales Neutralsalz sei, bestimmte er nach ihr das tomgewicht des Bilirubins. Er verwarf demnach seine frü-eren Analysen des krystallisirten Cholephäins, wie sie in 'rerich's Klinik der Leberkrankheiten mitgetheilt waren, owie auch die empirische Formel $C_{18}H_9NO_4$ und substi-uirte $C_{32}H_{18}N_2O_6$ als die Formel des freien Bilirubins, und [illegible] les Calciumbilirubats (die vorstehenden [illegible] er alten Notationsweise gegeben). Da [illegible] ur durch eine, hierfür ungenügende, [illegible] ung durch Kalkgewicht unterstützt sind, [illegible] aber alle Analysen Städeler's über [illegible] ephäin mit meinen Resultaten in voll-[illegible] gebracht werden können, so kann ich [illegible] eln, welche dieser Forscher für Biliru-[illegible] bat gegeben hat, für irrthümlich zu

[illegible] r analysirte Bilirubat war offenbar das

$\Theta_{27}H_{29}\Theta aN_3\Theta_8$ fordert	Städeler fand
9,94 p.C.	9,1 p.C.
7,1 „	6,5 „

[illegible] tädeler's für das Bilirubin fallen die [illegible] n von ihm beschriebenen Derivate des [illegible] ntlich des Biliverdins, Biliprasins, Bili-

	Theorie		Gef.	
	der Atome	p.C.	a.	b.
C_{27}	324	—	—	—
H_{29}	29	—	—	—
Zn	65	11,05	12,03	11,30
N_3	42	—	—	—
O_8	128	—	—	—
	588			

Ein neutrales Cholephäinat von der Formel $C_{18}H_{16}ZnN_2O_4$ l.-Gew. = 389 hätte 16,70 p.C. Zn erfordert.

9) Basisches Blei-Cholephäinat.

Zu einer ammoniakalischen Lösung von Bilirubin, welche, wohl sie kein Bilirubin mehr auflöste, nach Ammoniak ch und eine alkalische Reaction besass, wurde ein grosser eberschuss von Bleizuckerlösung gesetzt. Der Niederschlag urde bei 100° getrocknet.

a) 0,636 Grm. verbrannt und mit Schwefel im Wasserstoffstrom erhitzt, liessen 0,429 Schwefelblei. Dieses wurde xydirt und lieferte 0,4 geschmolzenes Bleioxyd, entsprechend 0,3713 Grm. oder 58,38 p.C. Pb.

b) 0,6856 Grm. verbrannt und mit Schwefel in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht, gab 0,429 Grm. Schwefelblei; dieses nach vollständiger Oxydation und Schmelzung liess 0,425 Bleioxyd, gleich 0,39729 Grm. oder 57,91 p.C. Pb.

Diese Verbindung kann als ein basisches Cholephäinat oder als Cholephäin aufgefasst werden, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch ein zweidynamisches Atom Blei ersetzt sind.

	Theorie		Gef.	
	der Atome	p.C.	a.	b.
C_9	108	29,34	—	—
H_7	7	1,9	—	—
Pb	207	56,25	58,38	57,91
N	14	—	—	—
O_2	32	—	—	—
	368			

Diese Verbindung entspricht dem basischen Silbercholephäinat oder zweifach Silbercholephäin $C_9H_7Ag_2NO_2$, welches oben näher beschrieben worden ist.

Löst man Biliverdin in Aetzkali auf und leitet Schwefel-
asserstoff durch die Lösung, so verändert sich die anfangs
üne Farbe derselben allmählich in Braungrün.

Fügt man metallisches Zink zu einer Lösung von Bili-
erdin in Salzsäure, so verschwindet die grüne Farbe der-
lben nach einiger Zeit vollständig und macht einer braun-
then Platz.

lgam zu einer alkalischen Lösung
ch die Farbe derselben bald zu
tzt sich eine kleine Menge eines
Die rothbraune Farbe geht
ie Luft nicht wieder in die grüne
braune flockige Masse aus der

dass durch gewöhnliche Reduc-
cht wieder in Bilirubin zurück-

in in Alkohol vertheilt, und ge-
olt Jodtinctur zugegeben. Der
nter Kalilauge geschüttelt. Es
varzes Harz, welches unter Ent-
Säure und anderen Zeichen der
löslich war.

Wasser, in welchem Biliverdin
Flocken von schmutzig gelber
nd Aether unlöslich, aber in Al-
Leitet man wenige Blasen von
lkohollösung von Biliverdin, so
entfärbt. Beim Verdampfen des
elbe Flocken, die in Wasser un-
r Hitze zu einer röthlich gelben
lten Chlor. Behandelt man Bili-
kleinen allmählich zugesetzten
i unter Erwärmen, so bildet sich
ches mehrere Chlorverbindungen
in Chloroform löslich, zwei sind
öslich in Aether.

Lösung von Biliverdin mit reinem

satz isolirt, und darin sowohl Stickstoff als Kohlen- und
asserstoff bestimmt.

d) 0,3423 Grm. gaben 28 C.C. Stickstoff (Temp. 21° C.;
ır. 764,033 Mm.) = 0,03204 Grm. oder 9,36 p.C. N.

e) 0,3215 Grm. enthielten 0,1998 Grm. oder 62,14 p.C. Ȼ
ıd 0,0193 Grm. oder 6,00 p.C. H.

Zusammenstellung und Mittel der Analysen.

	a.	b.	c.	d.	e.	Mittel
Ȼ	—	63,08	62,09	—	62,14	62,43
H	—	6,25	6,12	—	6,00	6,13
N	9,32	—	—	9,36	—	9,34
Ɵ	—	—	—	—	—	22,10
						100,00

Vergleicht man diese Befunde mit den das Bilirubin be-
reffenden Thatsachen,

	Bilirubin		Biliverdin	
	Theorie in 100	Mittel der Analyse		Theorie
Ȼ	66,26	66,01	62,43	63,57
		6,01	6,13	5,96
		9,03	9,34	9,27
		18,95	22,10	21,20

lirubin, um in Biliverdin überzuge-
ein wenig Wasserstoff gewonnen,
f etwas vergrössert und den Sauer-
vermehrt hat, als den Kohlenstoff
orie von Heintz war das Biliverdin
gewesen, nach der Hypothese von
s Oxyd. Wäre das Biliverdin ein
ins ($Ȼ_9H_9NƟ_2 + Ɵ =$) $Ȼ_9H_9NƟ_3$, so
2 p.C. H und 7,82 p.C. N erfordern.
en mit denen, welche die Analysen
erneinen indessen die Ansicht, dass
es Bilirubins sei, vollständig. Die
ist noch viel weniger anwendbar,
$+ Ɵ + H_2Ɵ$, 54 p.C. Ȼ und eine
Menge von H und N verlangt. Be-
zwei Molekülen Cholephäin, ver-
Wasser oder $2(Ȼ_9H_9NƟ_2) + H_2Ɵ =$
31 p.C. Ȼ, 5,81 p.C. H und 8,13 p.C.
nn die gefundene Kohlenstoffmenge

b) 0,407 liessen 0,08 Gyps oder 5,77 p.C. Ca.

c) 0,315 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,7085 Kohlensäure und 0,161 Wasser, gleich 61,33 p.C. C und 5,68 p.C. H.

d) 0,2668 gaben 0,617 CO_2 und 0,1395 H_2O, gleich 63,06 p.C. C und 5,80 p.C. H.

Aus der Menge des gefundenen Calciums berechnet sich

ber offenbar verdoppelt wer-
t des Biliverdins im Residuum
he. $\frac{1418 - 80 + 4}{9} = 149$,
ıen Atomgewicht des Biliver-
:hieden ist. Die Verbindung
n und 2 At. Calcium. Wären
t von 1 At. Wasser aus der
elte man eine absolute Ueber-
n Analysen.

d Vergleich mit der Theorie des
nfach-Biliverdin.

	Analysen		
b.	c.	d.	Mittel
—	61,33	63,06	62,19
—	5,68	5,8	5,74
;,77	—	—	5,64
—	—	—	—
—	—	—	—

bindung und nicht etwa eine
ung mit freiem Biliverdin ist,
stande hervor, dass er in Al-
r freies Biliverdin, so müsste
n.

rerdins mit Baryum.

sche Lösung von Biliverdin
ıser gefällt und der dunkel-
ausgewaschen.
ın nach dem Verbrennen und
irm. schwefelsaures Baryum

Behufe liessen wir Chlorbenzol auf Zinkäthyl einwirken. In diesem speciellen Falle erhielten wir eine dem von Fittig entdeckten Körper isomere Verbindung, jedoch scheint die Methode allgemein anwendbar zu sein.

Die Reaction ist folgende:

$$C_6H_5 . C\begin{cases}Cl\\Cl\\H\end{cases} + Zn\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases} = C_6H_5 . C\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{cases} + ZnCl_2.$$

Bei Anwendung von Zinkmethyl und Zinkamyl erhält man wahrscheinlich analoge Körper. Wendet man diese Methode auf Dichlorxylen an, so erhält man isomere Körper, die aber nicht identisch sind mit denen, die wir so eben anführten. Bringt man kleine Mengen von Chlorbenzol und Zinkäthyl zusammen, so tritt eine ungemein heftige Einwirkung ein, so dass man genöthigt ist, dieselbe durch Zusatz von Benzol zu verlangsamen. Wir lösten sowohl Chlorbenzol als Zinkäthyl in dem 4- bis 5fachen Gewicht von reinem Benzol auf. Die Chlorbenzollösung wurde in einen mit einer Kältemischung umgebenen Ballon gebracht und hierzu die Zinkäthyllösung in kleinen Portionen gefügt, so dass, um sicher zu sein, dass alles Chlorbenzol zersetzt, zuletzt ein geringer Ueberschuss von Zinkäthyl vorhanden war.

Nach beendigter Einwirkung fand sich im Ballon eine weisse feste Masse, gemengt mit Benzol und einer Flüssigkeit, die sich vom Benzol durch ihren Geruch unterschied. Um Flüssigkeit und feste Masse zu trennen, wurde der Inhalt des Ballons mit Salzsäure behandelt, um das Chlorzink und Zinkoxyd zu lösen, welches von Spuren von Feuchtigkeit herrührte.

Die ölige Schicht, die sich auf dem wässerigen Theile nach dieser Operation ausscheidet, besteht aus Benzol und dem neuen Kohlenwasserstoff. Nach dem Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium entfernten wir den Ueberschuss von Benzol durch Destillation im Wasserbade. Durch Destillation über Natrium wurde in der zurückbleibenden Flüssigkeit der grösste Theil von sauerstoffhaltigen Körpern zerstört.

Die fractionirte Destillation gab eine beträchtliche Menge einer Flüssigkeit, die bei 180—185° überging. Die Analyse dieses Körpers gab folgende Zahlen:

nach den Versuchen von Beilstein mit dem Chloräthyliden), wirken liessen, gab nicht, wie wir vermutheten, den Kohlenwasserstoff C_6H_{14}, Hexylhydrür oder eine isomere Verbindung, sondern nur Aethylengas.

XXVIII.

Ueber die Bromderivate der Gallussäure.

Von

E. Grimaux.

(Compt. rend. t. 64, p. 916.)

Fügt man zu Gallussäure unter Umrühren Brom in kleinen Portionen, so beobachtet man eine lebhafte Reaction, das Gemisch entfärbt sich, während Bromwasserstoff entweicht. Je nach den angewendeten Mengen Brom erhält man entweder Monobromgallussäure oder Dibromgallussäure.

Um Monobromgallussäure darzustellen, nimmt man auf ein Molekül Brom ein Molekül Gallussäure, also fast gleiche Gewichtstheile. Das Product, was durch Zusammenbringen beider erhalten wird, löst man in der fünf- bis sechsfachen Menge kochenden Wassers, filtrirt und lässt langsam über Schwefelsäure verdunsten, wobei sich kleine hexagonale Tafeln von Monobromgallussäure abscheiden. Später scheidet sich Dibromgallussäure in glänzenden farblosen Blättchen ab.

Die Monobromgallussäure, $C_7H_5BrO_5 = C_6HBr\left\{\begin{matrix} CO_2H \\ (OH)_3 \end{matrix}\right\}$ *) krystallisirt beim langsamen Verdunsten aus wässeriger Lösung in kleinen glänzenden hexagonalen Tafeln, die schwach gelblich gefärbt sind und bei 100° weiss und undurchsichtig werden. Aus concentrirter siedender wässeriger Lösung ausgeschieden, bildet sie dünne farblose Nadeln. Sie ist leicht in siedendem Wasser löslich, weniger leicht in kaltem, ferner in Alkohol und Aether. Erst über 200° erhitzt, wird sie zersetzt, sie schmilzt, färbt sich und entwickelt bei weiterem Erhitzen Bromwasserstoffsäure unter Hinterlassung von Kohle. Bei

*) $C = 12$, $O = 16$, $H = 1$.

Ber. $C_7H_4Br_2O_5,H_2O$	
C	24,27
H	1,73
Br	46,24
O	27,76
	100,00

Bei 135° getrocknet:

Gef.		Ber. $C_7H_4Br_2O_5$	
C	26,19	C	25,61
H	1,34	H	1,22
		Br	48,79
		O	24,38
			100,00

Die Dibromgallussäure ist in siedendem Wasser löslich, wenig in kaltem, ferner in Aether und Alkohol. Sie wird bei Gegenwart von Alkali an der Luft sehr schnell gefärbt. Einige Tropfen Kalk- oder Barytwasser genügen, um sie lebhaft rosa zu färben, fügt man mehr zu, so geht die Farbe in Hellgrün über. Diese Lösung dunkelt sehr schnell an der Luft und nimmt eine sehr schöne rothe Farbe an. Fügt man zu der ätherischen Lösung Barytwasser, so färbt sich die Mischung schön indigblau. Diese Farbe wird durch Wasserzusatz in Roth umgewandelt. Ammoniak, Kali, Natron färben die Säure orangegelb was bei Verdünnung der Lösung in Roth übergeht. Mit Eisenchlorid erhält man eine blauschwarze Färbung.

XXIX.

Ueber die Hydrate der Zinnsäure.

Von

Musculus.

(Compt. rend. t. 65, p. 961.)

Die Zinnsäure bildet zwei Hydrate, die man als Zinnsäure schlechthin und Metazinnsäure unterschieden hat. Diese Säuren gaben Berzelius das erste Beispiel von Isomerie. Später untersuchte Fremy ihre Salze und fand, dass sie ungleiche Sättigungscapacität besassen. Er gab die Formel SnO_2HO der gewöhnlichen Zinnsäure, welche man durch Fällung des Zinnchlorids mit einem Alkali, oder durch Zersetzung des zinn-

Von Schiff und Tschermak ist eine Verbindung analysirt worden, der sie die Formel $Sn_8O_{12}SnO + 3HO$ oder $4HO$ gaben; ferner erhielten Weber und Rose durch Zusatz von Kali zu einer salzsauren Lösung von Metazinnsäure, bis der Niederschlag sich wieder gelöst hatte, auf Zusatz von Alkohol eine Verbindung von der Formel $KOSn_7O_{14} + 3HO$. Es würden demnach 6 Hydrate der Zinnsäure anzunehmen sein, die eine den von Würtz angegebenen Kieselsäurehydraten analoge Reihe bilden:

Hydrate der Kieselsäure.

$$\left.\begin{matrix}Si\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4,\quad \left.\begin{matrix}Si_2\\H_8\end{matrix}\right\}\Theta_8,\quad \left.\begin{matrix}Si_3\\H_{12}\end{matrix}\right\}\Theta_{12},\quad \left.\begin{matrix}Si_4\\H_{16}\end{matrix}\right\}\Theta_{16},\quad \left.\begin{matrix}Si_6\\H_{24}\end{matrix}\right\}\Theta_{24}.$$

Hydrate der Zinnsäure.

$$\left.\begin{matrix}Sn\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4,\quad \left.\begin{matrix}Sn_2\\H_8\end{matrix}\right\}\Theta_8,\quad \left.\begin{matrix}Sn_3\\H_{12}\end{matrix}\right\}\Theta_{12},\quad \left.\begin{matrix}Sn_5\\H_{20}\end{matrix}\right\}\Theta_{20},\quad \left.\begin{matrix}Sn_6\\H_{24}\end{matrix}\right\}\Theta_{24},\quad \left.\begin{matrix}Sn_7\\H_{28}\end{matrix}\right\}\Theta_{28}.$$

Schmilzt man Metazinnsäure mit kaustischem Kali oder behandelt sie mit Salzsäure, so erhält man gewöhnliche Zinnsäure. Wendet man dagegen concentrirte siedende Kalilauge an, so bilden sich intermediäre Stannate, die nach und nach sich ausscheiden, denn diese Salze werden in dem Maasse löslicher als das Molekül sich vereinfacht, und nur erst wenn die Lösung sehr concentrirt ist, erscheinen die Krystalle des zinnsauren Kali $KOSnO_2$.

Salzsäure wirkt auf dieselbe Weise. Kocht man Metazinnsäurehydrat etwa eine halbe Stunde lang mit Salzsäure, so erhält man zuerst einen Niederschlag aus einer Verbindung von Metazinnsäure mit Salzsäure bestehend. Man decantirt und leitet durch die klare Flüssigkeit trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung, wodurch sich ein Niederschlag bildet, der frei von Metazinnsäure ist und nur $Sn_3O_6 3HO$ enthält. Decantirt man von Neuem und dampft ein, so erhält man eine sehr zerfliessliche krystallinische Masse, die sich zum Theil in Aether löst, während der Rückstand aus einem Hydrat besteht, welches sich vollständig in sehr concentrirter Salzsäure löst, das aber in concentrirter Salpetersäure zum Theil unlöslich ist. Es ist diess ein Gemenge von krystallisirtem Zweifach-Chlorzinn und dem chlorwasserstoffsauren Hydrat $Sn_2O_4 2HO$.

Regierungsrath Prof. Stein an Stelle von Kupfer die Anwendung von Silber vor, was überdiess den Vortheil darbot, Chlor, bezüglich flüchtige Chlorverbindungen zurückzuhalten und zu diesem Zwecke schon seit einer Reihe von Jahren im hiesigen Laboratorium benutzt wird, und ich wurde von Demselben mit der speciellen Untersuchung beauftragt. Hierzu mussten zwei Reihen von Versuchen angestellt werden.

I. Ob glühendes Silber im Stande ist, Stickoxyd völlig in Stickoxydul, bezüglich Stickstoff und Sauerstoff zu zerlegen und bei welcher Temperatur diess am vollständigsten geschieht und

II. Ob glühendes Silber keinerlei Einwirkung auf darüber hinwegstreichende Kohlensäure ausübt.

I. In einen Gasapparat für Elementaranalysen brachte ich eine 80 Cm. lange, beiderseits offene Verbrennungsröhre und in den vorderen Theil derselben ca. 20 Cm. festgestopfte Silberspähne vom feinsten Tressensilber; dahinter war die Röhre ausgezogen und ganz wie bei Elementaranalysen durch ein Stück Kautschuckschlauch mit einem Will'schen Kugelapparat, der mit Wasser und Lakmustinctur gefüllt war, verbunden. Vor dem Silber befand sich ein Asbestpfropf und 10 Cm. davon entfernt stand ein Schiffchen mit salpetersaurem Bleioxyd, 30 Cm. davon befand sich ein Korkpfropf mit Glasröhre, an der der Schlauch eines Luftgasometers befestigt war. Es ist diess die specielle Anordnung, die ich bei allen Versuchen ganz gleichmässig angewendet habe, das salpetersaure Bleioxyd überdeckte ich mit etwas ausgeglühtem Sand um eine zu heftige Entwickelung von Untersalpetersäure zu verhindern.

1) Ich brachte etwa 0,050 Grm. PbO,NO_5 auf das Schiffchen, erhitzte das Silber bis zur *dunklen Rothgluth* und liess einen langsamen Luftstrom durch die Röhre streichen [durch den Kugelapparat gingen per Sekunde 1—2 Blasen]. Ich erhitzte nun nach und nach das Schiffchen, bis nach $1^1/_2$ Stunden das ganze Bleisalz zersetzt war. Die Lakmustinctur war schwach geröthet, es war also etwas Säure, d. h. Stickoxyd welches durch den Sauerstoff der durchgehenden Luft in Untersalpetersäure verwandelt worden war, die ihrerseits

ersuche, dass kein Stickoxyd oder Untersalpetersäure unzer-
etzt übergegangen ist.

II. Es war nun noch festzustellen, ob hellrothglühendes
ilber nicht auf Kohlensäure reducirend einwirke. Ich stellte
ierzu folgende Versuche an. In eine beiderseits offene Ver-
rennungsröhre brachte ich wieder die 20 Cm. lange Schicht
stgestopfter Silberspähne und liess über das hellrothglühende
ilber einen Strom von Kohlensäure streichen; das andere
nde der Röhre verband ich mit einer ungefähr 1 Meter langen
twas geneigten Absorptionsröhre, die unter eine graduirte
Röhre mündete, beide waren ganz mit starker Kalilauge an-
efüllt. Der Strom der Kohlensäure wurde so regulirt, dass
er Secunde 5—6 Gasblasen in die Absorptionsröhre eintraten.

1) Nach $8^1/_2$stündigem Durchleiten war 8,5 C.C. Gas un-
bsorbirt geblieben und

2) bei 9stündiger Operation blieb 8,8 C.C. Gas in der
graduirten Röhre. Eine Untersuchung erwies es in beiden
Fällen als Luft, ohne die geringste Spur von Kohlenoxyd.

Diese Luft war jedenfalls als Beimischung der Kohlen-
em, wie verschiedene, direct zu diesem
ersuche gezeigt haben, es nicht möglich
d Salzsäure im Kleinen ganz luftfreie
ten.

uchen geht hervor, dass der Anwendung
von Kupfer zu oben erwähntem Zwecke,
t, da es in hellrothglühendem Zustande
ndig zerlegt und auf Kohlensäure nicht
kung äussert.

XXXI.

Ueber die Bildung von Bernsteinsäure a Chloräthyliden.

Von

Maxwell Simpson.

(Compt. rend. t. 65, p. 351.)

Vor einigen Jahren fand ich, dass das Bromä successivem Behandeln mit Cyankalium und kaustis gewöhnliche Bernsteinsäure liefert. Später ersetzte das Bromäthylen durch Chloräthylen.

Um zu entscheiden, ob auch das Chloräthylide selben Behandlung Bernsteinsäure oder nur einen Körper giebt, habe ich nachstehende Versuche ang die Constitution des Chloräthyliden von der des Ch verschieden ist, so musste ich das letztere Resulta Durch folgende Formeln wird die Isomerie der be rüre und die wahrscheinliche Constitution der neue Säure, welche daraus entsteht, verdeutlicht.

CH_2Cl CH_2Cl	CH_2Cy CH_2Cy	$CH_2(COOH)$ $CH_2(COOH)$
Chloräthylen	Cyanäthylen	Gewöhnliche Bern
CH_3 $CHCl_2$	CH_3 $CHCy_2$	CH_3 $CH(COOH)_2$
Chloräthyliden	Cyanäthyliden	Isomere Säu

Bei der Umwandelung des Aethylenchlorürs liche Bernsteinsäure nimmt die Gruppe COOH di Cyan ein, bei der des Cyanäthylidens könnte m dass das Cyan ebenfalls ersetzt und eine isomere gebildet würde.

Zur Entscheidung der Frage stellte ich fo suche an. Ich stellte ein Gemisch aus 1 Mol. gechl äthyl, welches auch mit dem Chloräthyliden ident 2 Mol. Cyankalium und sehr viel Alkohol dar, er in einem geschlossenen Kolben 27 Stunden lang

180°. Hierauf wurde das Gefäss geöffnet und der Inhalt filtrirt. Die klare Flüssigkeit wurde mit festem Kali im Wasserbade so lange behandelt, als sich noch Ammoniak entwickelte. Nach dem Abdestilliren des Alkohol wurde zu dem Rückstand überschüssige Salpetersäure gefügt. Es wurde bei niederer Temperatur zur Trockne verdampft und die freie organische Säure in Alkohol gelöst. Durch Umkrystallisiren aus Wasser wurde sie rein erhalten. Die Ausbeute an Säure war nicht beträchtlich; die Analyse der bei 100° getrockneten Säure gab folgende Zahlen

		Ber.	Gef.
C_4	48	40,67	40,86
H_6	6	5,10	5,25
Θ_4	64	54,23	—
	118	100,00	

die mit denen der Bernsteinsäure übereinstimmen. Die Identität der erhaltenen Säure mit der Bernsteinsäure wurde übrigens durch folgende Eigenschaften dargethan. Sie schmilzt bei 179° und sublimirt bei höherer Temperatur in Nadeln. Die Dämpfe reizen zum Husten. Eisenchlorid bringt in ihren neutralen Lösungen einen starken Niederschlag hervor. Letztere Reaction trat sowohl vor als nach dem Behandeln mit Salpetersäure ein.

Die einzige Erklärung, welche man dieser Bildung der Bernsteinsäure geben könnte, ist die, dass das Chloräthyliden sich in höherer Temperatur bei Gegenwart von Cyankalium zum Theil in Chloräthylen umwandelt, indem 1 At. Wasserstoff durch 1 At. Chlor ersetzt wird.

$$\begin{array}{l} CH_2H \\ | \\ CHCl_2 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

Seitdem hat Wichelhaus die der Bernsteinsäure isomere Säure aus der Cyanpropionsäure dargestellt. Die Unterschiede zwischen der neuen Säure und der Bernsteinsäure sind sehr auffallend. Ihr Schmelzpunkt ist 40 Grad niedriger, auch giebt sie in neutralen Lösungen durch Eisenchlorid keinen Niederschlag.

XXXII.

Untersuchungen über Isomerie.

Von

A. Oppenheim.

(Compt. rend. t. 65, p. 354.)

omerie zwischen dem Allylchlorür und dem Mono-
len, welche ich früher *) durch eine Differenz von
depunkte und ihr verschiedenes Verhalten gegen
hylat nachgewiesen habe, schien mir weiteren Un-
en werth.

id 6 Reactionen bekannt, durch welche man einen
sserstoff in einen Alkohol überführen kann. Man
durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure, Schwe-
rom, Wasserstoffsuperoxyd, unterchlorige Säure und
t erreichen. Ich habe die Einwirkung der beiden
gentien versucht.

hwefelsäure wirkt auf Propylenchlorür auf sehr
ige Weise ein, schon durch den ersten Tropfen der
wickeln sich reichliche Mengen von Salzsäure. Ob-
Reaction in der Kälte vollständig ist, so erwärmt
das kaum gefärbte Gemisch gelinde, um die absor-
äure zu entfernen.

sieht, dass das Chlorpropylen auf diese Weise sic
asserstoffgas, welches entweicht und in den Kohle
f C_3H_4 gespalten hat, welcher letzterer sich en
1 oder 2 Mol. Schwefelsäure verbunden hat. Wä
e Verbindung Allylschwefelsäure, so würde m
wirkung von Wasser auf diese Säure einen All
ohol erhalten können, auf dieselbe Weise wie d
g des Propylens mit Schwefelsäure den Prop
ohol giebt.

eaction ist jedoch eine andere. Die Mischung die
Säure mit concentrirter Schwefelsäure gab, nachd
m 8fachen Volumen Wasser verdünnt und destil

. Journ. 98, 499.

Formel des gechlorten Alkohol C_3H_7ClO, welche auch d
Chlorhydrins des Propylglykols ist. Siedepunkt und
schaften beweisen, dass es mit dieser Verbindung id
ist, die nach Oser bei 127° siedet. Festes Kali wandelt
Körper in Propylenoxyd um, welches bei 35° siede
Eigenschaften des gewöhnlichen Propylenoxyds zeig
fällte es z. B. in der Wärme aus einer Chlormagnesiu
die Magnesia.

Die oben beschriebene Synthese entscheidet für di
von den beiden möglichen Formeln des Propylenchlo

$(CH_3 - CHCl - CH_2HO)$ und $(CH_3 - CH.HO - C$

Denn wie auch die Constitution des Chlorallyls
Chlor desselben ist nothwendigerweise mit 1 At. des
Kohlenstoffs und nicht mit dem aus der Mitte verbu

II. Da Salzsäure sich direct mit Chlorallyl zu P
chlorür verbindet, so hat man geglaubt, dass Jodwa
säure mit diesem Körper das Chlorojodür des Propyl
welches von Simpson beschrieben worden ist. Die
tete Resultat wird jedoch verhindert durch die bek
action überschüssiger Jodwasserstoffsäure, welche i
bildeten Jodür für Jod Wasserstoff substituirt. B
Chlorallyl mit concentrirter Jodwasserstoffsäure
so erhitzt sich das Gemisch unter Freiwerden vo
Chlorwasserstoff und Bildung von Isopropyljodür.
wurde an seinem Siedepunkt (88—92°) und durch d
erkannt. Diese Reaction, welche analog der von
beschriebenen von Jodwasserstoffsäure auf Jodally
sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_3H_5Cl + 3HJ = C_3H_7J + J_2 + HCl.$$

Das Chlorpropylen verbindet sich leicht mit c
wässeriger Jodwasserstoffsäure; man braucht nur b
in einer geschlossenen Röhre mehrere Stunden la
zu erwärmen. Das Product ist ein schweres, s
färbtes Oel, was sich bei der Destillation selbst i
Raume zersetzt. Unter 1 Cm. Druck geht es bei
über. Die zwischen 110 und 130° gesammelte
bei der Analyse Zahlen, welche der Formel C_3H
sprachen.

zurückbleibt. Die verdünnte Schwefelsäure, von der man das Oel entfernt hat, liefert nach dem Sättigen mit kohlensaurem Baryt eine unbedeutende Menge eines sehr hygroskopischen Barytsalzes.

Unterwirft man das Oel der fractionirten Destillation, so erhält man

1) Eine sehr leicht bewegliche Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, bei 175 bis 177° siedet und einen starken angenehmen Geruch besitzt, der zugleich an Pfeffermünz- und Terpentinöl erinnert. Die Analyse dieser in Wasser unlöslichen Flüssigkeit gab Zahlen, die mit der Formel $2\Theta_5H_8,H_2\Theta$ übereinstimmen.

Es ist diess demnach ein Hydrat des Divalerylen, das sich mit dem Hydrat des Diamylen vergleichen lässt und welches wahrscheinlich den Aether des ersten Hydrats des Valerylen oder den Valerylenpseudalkohol darstellt, dessen Existenz ich früher nachgewiesen habe.

2) Eine gelbliche ölige Flüssigkeit, die bei 265—275° überdestillirt, die unlöslich in Wasser und bei 15° 0,862 spec. Gew. zeigt. Ihr Geruch ist der des Terpentinöls, mit dem sie isomer ist, wie das Valerylen. Obgleich ihre Dampfdichte nicht bestimmt wurde, glaube ich sie doch des Siedepunkts wegen für das Trivalerylen $(\Theta_5H_8)_3 = \Theta_{15}H_{24}$ ansehen zu müssen. Das Triamylen $(\Theta_5H_{10})_3$ siedet bei 247°.

Unterwirft man weiter die Flüssigkeit, die über 275°
ation, so zeigt sich bei höherer Temperatur
stant, während gleichzeitig eine ölige Flüs-
rt. Unterbricht man bei 350° die Destilla-
r Retorte ein Rückstand, der beim Abkühlen
scheinende braungelbe feste Masse verwan-
n Gemenge stärker verdichteter Valerylene

, die man mit dem Drittel ihres Volumens
hat, wirkt wie concentrirte Säure. Bei
r Säure (bis mit gleichem Volumen Wasser
Erhitzung des Gemisches erst nach einiger
Maasse, als man die Säure verdünnt anwen-
in an Aether $2\Theta_5H_8,H_2\Theta$ und Trivalerylen

hatte sich in einigen geschwärzt,
geblieben. Diese wurde nach sta
Inhalt gab bei gelinder Hitze ei
wasserstoff, der an Jodwasser
Diese letztere Verbindung, die l
bei der Analyse Zahlen, welche
chen. Obgleich die Ausbeute nu
sich doch, dass bei Einwirkung
methyl ein mit dem Butylen ide
lenwasserstoff gebildet wird.

Eine grössere Ausbeute vo
wird erhalten, wenn man nach d
zur Synthese der Kohlenwassers
verfährt, nämlich ein Gemenge v
serstoffsauren Aethern erhitzt. S
von Natrium mit Jodmethyl und
fachen Volumen wasserfreien Aet
allyl, was genau die Zusammen
Die Bromverbindung desselben,
wegliche, die Augen stark ang
von 1,8299 spec. Gew. bei 0°. Sie

Erwärmt man die Bromver
schlossenen Röhren auf 100°, so
sich eine weisse trockne Masse b
— 12° abgekühlten Röhren entw
abgekühlten Röhren zu einer F
welche ungefähr zwischen — 4 u
sigkeit verbindet sich leicht mit
zwischen 116—118° siedenden V
Zusammensetzung des Jodwass
spec. Gew. derselben ist bei 0° 1
das Jodhydrat des Butylen das
den Siedepunkt 118° angegeben.

Der Kohlenwasserstoff, der
Methyls und Allyls entsteht

$$\left.\begin{matrix} CH_3J \\ C_3H_5J \end{matrix}\right\} + Na_2 = 2$$

bildet also mit Brom- und Jodw

ınkte des Brombutylen und Jodwa
Aus diesen Thatsachen lässt sich a
, dass das Methylallyl identisch
lkohols ist, dagegen spricht die Th
sserstoff, welcher durch Einwirk
Bromverbindung entsteht, bei ei
atur als das Butylen siedet. Du
ten aus Butylalkohol dargestellte
f. diese Frage aufzuklären.

XXXV.

rsuchung des Chlorkalks.

Von

J. Kolb.

(Compt. rend. t. 65, p. 530.)

titution des Chlorkalks und der
chen verschiedene Ansichten.
ls Chlorür des Oxydes (CaO)Cl,

n welchem für ein Aeq. auf O
)
ı, als eine Wasserstoffsuperoxy

$CaCl + HO_2$ oder endlich als ei
$CaCl + \Theta$. Die Versuche von
aben zu der Formel 2CaO,Cl —

hauungen stimmen darin überе
dung auf Zusatz der schwächste

ssen ich mich bei der Analyse d
lgendes:

kalk lässt sich das Chlor seh
che Methode von Gay-Lussac
amt es, nachdem durch Ammo
 in Chlorcalcium umgewandel
$+ 3CaO,Cl = 3CaCl + 3HO +$

Vasser
isaten a
eine co
ichtlich

r trocke
CaCl, v
ler erst
n werd
cheint e
kenen u
eine sole

Chlorka
n:
O.

rbei in
r leich

e Chlo

rmung
ng ein
e Mas
t Wa

HO.

enige
nelen

n
chl
m
aC
ge

Man nimmt an, dass die schwächsten Säuren aus dem
orkalk Chlor austreiben, z. B.

$)_2 + CaOClO + CaCl$; $CO_2 + CaOClO = ClO + CaOCO_2$;

$CO_2 + CaCl + ClO + CaOCO_2 = 2CaOCO_2 + 2Cl$.

Man setzt hierbei voraus, dass CaCl sich durch ClO in
) und Cl zersetzt. Dass diese Hypothese irrig, ist durch
von Williamson angegebene Methode der Bereitung von
) nachgewiesen. Es gründet sich diese auf folgende Reaction:

$CaOCO_2 + 2Cl + Aq = CO_2 + CaCl + ClO + Aq$.

Einen zweiten Beweis giebt die Reaction, die ich zwischen
ssigem Chlorkalk und Chlor erhielt:

$CaOClO + CaCl + 2Cl + Aq = 2CaCl + 2ClO + Aq$.

Die Versuche, die ich über die Wirkung der Säuren auf
üssigen Chlorkalk angestellt habe, sind in Folgendem zu-
ammengefasst:

1) Alle Säuren treiben aus dem flüssigen Chlorkalk un-

ndigt hierbei, wenn die in Freiheit
äure nicht Salzsäure oder eine andere
t.

rige Säure mit Salzsäure oder einer
men, so entwickelt sich Chlor.

äure wirkt unter allen Umständen
ein.

ure und trockener Chlorkalk geben

$\cdot 2CO_2 = 2CaOCO_2 + 2Cl$.

rkalk an feuchter Luft ebenso wie der
unterchlorige Säure:

$)O_2 = CO_2 + CaCl + CaOCO_2 + ClO$.

rden durch Chlorkalk oxydirt während
t, z. B.:

$) + CaCl) = CaOSO_3 + 4CaCl$.

rn können mittelst Chlorkalk durch
hne Beihülfe von Säure gebleicht wer-
xydirt die harzigen Substanzen und
Diese Operation gelingt vollkommen
en ohne Luftzutritt und ohne Gasent-

XXXVI.

Ueber die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids.

Von

W. A. Hofmann.

(Monatsber. d. Berl. Akad. März 1868.)

Dieser merkwürdige Körper ist zuerst von Scheele beobachtet und von Berthollet untersucht worden; allein wir verdanken eine nähere Kenntniss desselben fast ausschliesslich den Versuchen von Thenard, der bald nach der Entdeckung des Wasserstoffhyperoxyds auch das Wasserstoffhypersulfid einer eingehenden Prüfung unterworfen hat*). Die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids ist gleichwohl zweifelhaft geblieben. Thenard hebt hervor, dass er in den von ihm untersuchten Präparaten wechselnde Mengen, allein stets mehr Schwefel gefunden habe, als eine dem Wasserstoffhyperoxyd entsprechende Schwefelverbindung enthalten würde**).

Wenn daher gleichwohl verschiedene neuere Autoren die Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids durch die Formel

$$H_2S_2$$

mit oder ohne Fragezeichen ausgedrückt haben, so sind sie von dem Boden der Erfahrung abgewichen.

Die Aufmerksamkeit der Chemiker hat sich neuerdings dem Wasserstoffhypersulfide unter ganz eigenthümlichen Bedingungen wieder zugelenkt. Unter den technisch-chemischen Bestrebungen, deren Kenntniss in grösseren Kreisen zunächst durch die Pariser Weltausstellung vermittelt worden ist, dürften kaum irgend welche ein ähnliches Interesse erregt haben, als die in den verschiedensten Formen auftretenden Versuche, den in den Bergen von Sodarückständen begraben liegenden Schwefel zu neuem industriellen Leben zu erwecken. Die Chemiker haben zumal die Processe bewundert, durch we[lche]

*) Ann. de Chim. et de Phys. 47, 79.

**) Thenard führt an, dass alle seine Analysen mehr als 1 At. Schwefel auf 1 Mol. Schwefelwasserstoff ergeben hätten.

Herr Schaffner einerseits und andererseits die Herren
Hofmann und P. Buquet diese Aufgabe zu lösen ve
haben. In gewissen Phasen der hier in Betracht komm
Reactionen bilden sich oft sehr grosse Mengen von W
stoffhypersulfid, und der Verfasser dieser Note hat noch
dings bei einem Besuche der chemischen Fabrik von D
wo der Schwefel in grossartigem Massstabe regenerirt
viele Kilogramme dieser merkwürdigen Schwefelverbi
in Händen gehabt.

Unter diesen Umständen war es ihm von Interesse,
er dem Zufalle die Entdeckung einer Verbindung ver
deren Untersuchung einige Anhaltspunkte für die Zusan
setzung des Wasserstoffhypersulfids zu liefern scheint.

Vermischt man eine kalte gesättigte Lösung von St
nin in starkem Alkohol mit einer alkoholischen Lösun
Schwefelammonium, welche freien Schwefel enthält, so
man schon nach kurzer Zeit in der Flüssigkeit glän
Krystallflitter erscheinen, und nach zwölf Stunden si
Wände des Gefässes mit schönen, oft centimeterlangen N
von oranienrother Farbe bedeckt, welche man nach de
giessen der Mutterlauge nur mit kaltem Alkohol abzu
braucht, um sie im Zustande völliger Reinheit zu be
Die Krystalle sind in Wasser, Alkohol und Aether, so
Schwefelkohlenstoff vollkommen unlöslich; ich habe i
That bis jetzt kein Lösungsmittel gefunden, aus welche
sich umkrystallisiren liessen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0,2361 Grm. der rothen Krystalle, im luftleeren
getrocknet, gaben bei der Verbrennung 0,5029
Kohlensäure und 0,115 Grm. Wasser.

II. 0,6582 Grm. der vacuum-trockenen Krystalle, mit c
saurem Kalium und Quecksilberoxyd verbrannt,
1,0819 Grm. schwefelsaures Baryum.

III. 0,3755 Grm. Substanz gaben 0,6173 Grm. sch
saures Baryum.

Mit Zugrundelegung der bekannten Formel des St
nins führen diese Zahlen zu dem Ausdrucke:

$$C_{21}H_{24}N_2O_2S_6 = C_{21}H_{22}N_2O_2, H_2S_6$$

		Theorie	Versuch I.	II.	III.
C_{21}	252	58,33	58,09	—	—
H_{24}	24	5,56	5,41	—	—
N_2	28	6,46	—	—	—
O_2	32	7,43	—	—	—
S_3	96	22,22	—	22,53	22,55
	432	100,00			

Die Krystalle sind demnach eine Verbindung von 1
Strychnin mit 1 Mol. eines Wasserstoffhypersulfids von
Zusammensetzung

$$H_2S_3.$$

In der That spaltet sich die Verbindung in diesem S
Uebergiesst man die rothen Krystalle mit concentrirter S
felsäure, so entfärben sie sich, und auf Zusatz von
Wasser scheiden sich farblose durchsichtige Oeltropf
Wasserstoffhypersulfid aus, während die Lösung schw
res Strychnin enthält. Die Oeltropfen halten sich läng
unverändert, zerfallen aber schliesslich in Schwefelwa
und Schwefel.

Die Untersuchung der scharfdefinirten Strychni
dung, welche sich ohne alle Zersetzung Monate la
wahren lässt, dürfte die Existenz eines Wasserstoffhy

$$H_2S_3,$$

also eines Wasserstoffsesquisulfids ausser Zweifel s
soll damit aber keineswegs behauptet werden, dass
auch noch Hypersulfide des Wasserstoffs von andere
mensetzung gäbe.

Die Bildung der beschriebenen Strychninve
welche ich häufig mit demselben Erfolge dargeste
musste Veranlassung geben, andere Alkaloide in d
Richtung zu untersuchen. Chinin, Cinchonin, Bru
mehrere andere Substanzen ähnlicher Art wurden
gleicher Weise mit alkoholischer Schwefelammoniu
behandelt, allein in keinem Falle liessen sich ähnl
scheinungen beobachten, wie beim Strychnin.

Die Verbindung des Strychnins mit dem Wassersto
sulfid ist durch ihre Unlöslichkeit ausgezeichnet. A
alkoholischen Lösung, welche 2,03 Grm. Strychnin

wurden auf Zusatz von alkoholischem Schwefelammonium nach zwölfstündigem Stehen 2,287 Grm. der rothen Krystalle erhalten, d. h. 87,2 p.C. der theoretischen Menge. Es wäre zu untersuchen, ob sich die Eigenschaft des Strychnins mit dem Wasserstoffhypersulfid eine so unlösliche Verbindung zu bilden, für die Darstellung des Alkaloids und unter Umständen selbst für die Auffindung und Abscheidung desselben aus Gemengen verwerthen liesse.

XXXVII.

Notizen.

1) Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwässern.

Die auf F. Schulze's Verfahren beruhende Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak hat E. Chapman dahin modificirt, dass er statt Zink (wie Schulze) Aluminium anwendet (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 172, Mai 1868).

Das Ammoniak wird entweder durch Titriren oder mit Nessler's Reagens bestimmt, und zu diesem Zweck ist es gut, so ungefähr den Gehalt des Wassers an Ammoniak vor der Ausführung zu wissen. Man verfährt so:

Eine gewisse C.C.zahl des Wassers wird in einer Retorte mit 50—70 C.C. Natronlösung (100 Grm. im Liter) vermischt und davon 100 CC. Wasser abdestillirt, welches auf Ammoniak geprüft wird. Ist letzteres abwesend, so giebt man in die Retorte Aluminiumblech, stellt den Hals etwas aufwärts und fügt in ihn ein schmales Rohr (I), welches mit Salzsäure befeuchtete Bimsteinstücken enthält und hinter dieses ein Rohr (II), welches mit Schwefelsäure befeuchtete Stücke enthält. Letzteres dient, um die Luft mit ihrem Ammoniakgehalt abzuhalten.

Die Retorte bleibt so über Nacht stehen. Nachher spült man den Inhalt von Rohr (I) in die Retorte, legt einen Kühler vor und destillirt etwa den halben Inhalt ab, indem man das Ableitungsrohr in 70—80 C.C. reines Wasser untertaucht. Je nach der Menge des übergegangenen Ammoniaks verbraucht man entweder das ganze Destillat oder einen Bruchtheil des-

selben zur Prüfung mit Nessler's Reagens. Wenn d
Salpetersäure über 0,0005 Grm. beträgt, so ist das
bis auf 5 p.C. sicher, sonst weniger genau.

---

2) Verhalten der wasserfreien Essigsäure gege einige Hydrüre.

Ueber diesen Gegenstand hat W. Perkin Versuch
folgendem Resultat angestellt. (Journ. Chem. Soc. [2] 5, p
Decbr. 1867.)

Erhitzt man ein Gemenge von wasserfreier Essig
und *Salicylhydrür* bis 150° C. Stunden lang und digerirt
mit verdünnter Kalilauge, so erstarrt die Flüssigkeit.
stallisirt man die abgepresste feste Masse mehrmals aus Alk
so erhält man grosse dicke durchsichtige Tafeln vo
bis 104° C. Schmelzpunkt und der Zusammensetzung C_{11}
$= C_7H_6O_2 . C_4H_6O_3$. Sie destilliren nur theilweis unz
lösen sich nicht in Wasser, aber gut in kochendem We
auch in kalter Salpetersäure, jedoch unter Zersetzun
Wasser zerfallen sie bei 150° C. in die Constituente
säure und Salicylhydrür.

Aethylsalicylhydrür und Essigsäureanhydrid v
sich leicht, wenn man sie bis 150° C. zusammen e
dann wie oben verfährt. Die kleinen glänzenden
tigen Prismen, $C_{13}H_{16}O_5 = C_9H_{10}O_2 . C_4H_6O_3$, sch
88—89° C., lösen sich nicht in Wasser, leicht
schwer in kaltem Weingeist und zersetzen sich n
ter, aber mit Kalilauge bei 150° C. in ihre Const

Methylsalicylhydrür verhält sich gegen Essig
genau wie das vorige. Die Verbindung krystalli
durchsichtigen Prismen von 75° C. Schmelz
leichter in Weingeist löslich.

Benzylhydrür hat schon Geuther mit E
den. Der Vf. wählte einen etwas andern We
indem er beide im zugeschmolzenen Rohr b
dann aus einer Retorte destillirte und bei
lage wechselnd rasch die Operation bee
Destillat gab, nachdem es zuvor mit Natr

rmandelöl befreit war, eine krystallinische Masse, die mit
asser gewaschen und gepresst die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}O_4$
.tte. Sie schmilzt bei 45 — 46° C. (Hübner 44 — 45°), löst
:h äusserst leicht in Alkohol und Aether und giebt merk-
ürdig grosse Krystalle, wenn sie aus geschmolzenem Zustande
kaltet.

Wenn man mit Hübner obige Formel durch

$$C_7H_6(C_2H_3O_2)_2$$

ıdrückte, d. h. es analog mit Würtz's Aethylenacetat an-
ähme, so sollte man erwarten, dass diese Verbindung, mit
Vasser erhitzt, einen mit dem Saligenin isomeren zweiatomi-
en Alkohol geben müsste. Aber diess ist nicht der Fall, son-
ern sie zerspaltet nur in Essigsäure und Bittermandelöl.

Trotz der einfachen Zersetzungsweisen dieser Körper hält
ie der Vf. doch nicht für directe Verbindungen ihrer Bestand-

---

Darstellung des Harnstoffs.

ısbeute, welche J. Williams stets bei
rnstoffs nach der allgemein üblichen Me-
sste ihn zu einer Modification, mit wel-
ende Resultate erzielte. (Journ. Chem.
868.)

te nämlich zuerst durch Schmelzen von
m mit Mennige in einem niedrigen Eisen-
geringer Rothgluth cyansaures Kali, zog
tem Wasser aus, zersetzte das Filtrat zu-
aurem Baryt und das vom kohlensauren
salpetersaurem Blei. Dieses Salz kann
er Wärme getrocknet, beliebig lange un-
werden und liefert mit einem gleichen
umsulfat und hinreichend Wasser er-
off in reichster Menge.

nengesetzten Harnstoffe lassen sich leicht
ı statt des Ammoniumsulfats das betref-
ıbase nimmt.

---

sind mit dem aus frischem Harn dargestellten identisch. Insbesondere ist es unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol, dem es indessen in der Kälte und im frisch gefällten Zustande eine rothe Farbe mittheilt; wenn es indessen trocken und pulverförmig geworden, so färbt es den Alkohol nur beim Kochen. Es ist sehr leicht in ganz verdünnten Lösungen der kaustischen Alkalien und des Ammoniaks löslich und wird daraus durch irgend eine Säure gefällt. Aus seiner Lösung in der kleinsten Menge Ammoniak wird es durch die meisten löslichen Salze der Erden und Metalle gefällt. Die ammoniakalische Lösung des Silbernitrats verursacht keinen Niederschlag in der Ammoniaklösung des Uromelanins, aber der Niederschlag erscheint beim Zusatz von Essigsäure.

Auch die Elementarzusammensetzung und einige Verbindungen des aus gefaultem Harn dargestellten Uromelanins sind mit denen des Uromelanins aus frischem Harn identisch. Die Belege dafür sind unten bei den Silber- und Barytsalzen gegeben.

3) Reinigung des Uromelanins.

Wenn man alle Operationen recht schnell durchführt, erhält man stets ein reines Product durch obiges Verfahren. Da jedoch das Uropittin seine Löslichkeit in Alkohol rasch vermindert, können dem Uromelanin kleine Mengen desselben beigemischt bleiben, die durch Alkohol dann nicht leicht ganz zu entfernen sind. Man verfährt dann wie folgt. Das Uromelanin wird in möglichst wenig äusserst verdünntem Ammoniak aufgelöst und die Lösung nach dem Filtriren auf dem Dampfbad abgetrocknet. Man setzt alsdann wieder die anfängliche Menge Wasser zu und filtrirt die braune verdünnte Lösung von dem unlöslich gewordenen reineren Uromelanin ab. Die Lösung enthält das meiste Uropittin, wenn solches zugegen war, und giebt dann regelmässig mit Silbersalpeter einen durch Kochen zu verdichtenden Niederschlag, der 32,12 p.C. Ag enthält. Bei Gegenwart von Uromelanin wird der Silbergehalt geringer, und erst dann ist die Lösung von Uromelanin rein, wenn aus dieser ganz neutralen Lösung das Salz mit 13,13 p.C. Ag erhalten wird. Das aus der Ammoniaklösung

Durch Kochen mit der Säure.
- D, II. Aus frischem Harn.
- D, III. Aus frischem Harn.
- D, IV. Aus frischem Harn. Elementaranalyse. Silbersalz, zwei Baryumsalze, Zinksalz.

5) Allgemeine Eigenschaften des Uromelanins.

Frisch aus der Lösung gefällt, ist es eine schwarze voluminöse käseartige Masse, die sich beim Kochen etwas, beim nachherigen Trocknen sehr stark zusammenzieht und sich sowohl beim Trocknen in der Leere über Schwefelsäure, als auch beim Trocknen im Dampfofen zu einer äusserst harten, brüchigen, glänzend schwarzen Masse zusammenzieht.

Es ist ganz unlöslich in Wasser, wenig in Alkohol, namentlich im frischgefällten Zustand und beim Kochen löslich. Es löst sich etwas in Essigsäure, besonders beim Kochen; in dieser Lösung giebt Quecksilberoxydnitrat einen rothen Niederschlag.

Bei der trocknen Destillation giebt es weisse Dämpfe aus, welche sich zu einem Oel verdichten; es wird kein krystallinisches Sublimat erhalten. Die Dämpfe oder das Oel sind neutral und bleichen die Farbe des Lakmus, ohne sie wie Säure oder Alkali zu verändern. Sie geben keine Reaction auf Anilin. Mit Quecksilberoxydnitrat geben sie namentlich beim Kochen eine charakteristische rothe Reaction und roth gefärbten Niederschlag. Der Destillationsrückstand ist eine dichte Kohle von dem Volum der verwandten Substanz.

In Salpetersäure löst sich das Uromelanin leicht, schnell beim Kochen und bildet eine dunkelrothe Flüssigkeit. Selbst bei längerem Erhitzen erfolgt keine sehr heftige Reaction, obwohl viel rothe Dämpfe weggehen. Der Zusatz von Wasser zu dieser Lösung fällt eine orangerothe Materie, die leicht in Alkohol löslich ist und mit Baryt eine unlösliche Verbindung eingeht. Dampft man die salpetersaure Lösung zur Trockne ab, so bleiben zwei Körper, von denen der eine in Alkohol löslich, der andere unlöslich ist.

Rauchende Schwefelsäure löst das Uromelanin und bildet eine purpurrothe Lösung. Baldiger Zusatz von Wasser fällt alles Uromelanin und die Flüssigkeit bleibt hell und farblos.

Lässt man jedoch die Lösung 24 Stunden lang stehen, s
fällt Wasser nur einen Theil, ein anderer Theil des Urome
anins bleibt ungelöst. Wird diese Lösung mit kohlensaur
Baryt gekocht, so erhält man ein farbloses Filtrat. We
sich daher eine Sulfosäure bildet, so ist ihr Barytsalz
löslich.

Behandelt man den frischgefällten, nach dem Auswas
in Wasser suspendirten Körper mit Chlor, so erhält man
bräunliche in kochendem Alkohol lösliche Substanz. Wäh
des Erhitzens des Alkohols schmilzt ein Theil der Sub
zu einem braunen Harze zusammen, löst sich jedoch bei
dauerndem Erhitzen mit frischem Alkohol. Die verei
Lösungen setzen beim Abkühlen gelblichrothe amorphe F
ab. Diese Flocken sind nicht wieder ganz in Alkoh
lich, wahrscheinlich weil der gechlorte Körper währ
Kochens sich etwas verändert.

Unter gewissen noch nicht näher ermittelten Um
wird das an sich leicht in Alkalien lösliche Urome
eine ganz unlösliche Modification verwandelt. Zuers
in Ammoniak unlöslich, bleibt aber noch in kochen
lauge löslich und ist daraus gefällt, auch wieder in A
löslich. Allein ein Theil wird endlich auch in koche
lauge unlöslich. Diess Verhalten ist merkwürdig,
sammensetzung des löslichen Uromelanins mit dem
lichen schwarzen Farbstoffs der Choroidea nach S
gut wie identisch ist. Es wäre daher möglich, dass
mit dieser unlöslichen Modification von Uromelanin
schwärzt ist.

6) Elementar-Zusammensetzung des Uromela

Präparat (A, I) aus frischem Harn.

a) 0,2862 Grm. gaben 0,5985 $\mathrm{CO_2}$ = 0,1632 o
p.C. C und 0,1452 $\mathrm{H_2O}$ = 0,016 Grm. oder 5,

b) 0,2765 gaben 30,0 C.C. Stickstoffgas; Temp
17,5° C.; Barometer = 766,06 Mm.; Gewicht d
stoffs 0,03501 Grm. oder 12,60 p.C. N.

(Man sehe auch unter Zinksalz, und Baryum
Bleisalz.)

Präparat (A, III) aus gefaultem Harn.

) 0,6003 Grm. gaben 1,2421 Grm. CO_2, gleich 0,33875 Grm. oder 56,43 p.C. C und 0,303 H_2O, gleich 0,0336 Grm. oder 5,59 p.C. H.

) 0,3581 gaben 0,1886 H_2O und 0,7503 CO_2, gleich 58,15 p.C. C und 5,95 p.C. H.

äparat (C, II) aus frischem Harn, durch Kochen mit Säure.

a) 0,3605 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben
0,756 CO_2 = 57,19 p.C. C
0,146 H_2O = 4,49 p.C. H.

b) 0,356 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben
0,785 CO_2 = 57,8 p.C. C
0,158 H_2O = 4,92 p.C. H.

c) 0,3505 ebenso verbrannt, gaben
0,726 CO_2 = 56,49 p.C. C und
0,154 H_2O = 4,88 p.C. H.

d) 0,381 ebenso verbrannt, gaben
0,803 CO_2 = 57,48 p.C. C
0,147 H_2O = 4,28 p.C. H.

e) 0,2942 verbrannt wie zuvor, gaben
0,6103 CO_2 = 56,57 p.C, C
0,119 H_2O = 4,49 p.C. H.

f) 0,254 mit chromsaurem Blei verbrannt, lieferten
0,528 CO_2 = 56,69 p.C. C
0,112 H_2O = 4,89 p.C. H.

Das Mittel aus diesen 6 Analysen ist
C 57,037 p.C.
H 5,658 p.C.

Der in diesem Präparat enthaltene Kohlenstoff entspricht dem in den Analysen der Präparate (A, I) und (A, III) enthaltenen, bleibt aber wie dieser ein wenig unter der durch die Theorie aller Verbindungen ermittelten Menge. Der Wasserstoff bleibt indessen ein ganzes Procent unter der Theorie und der Empirie der eben angeführten Präparate.

Präparat (D, I) vor dem Kochen durch Säure kalt aus frischem Harnextract gefällt.

a) 0,4908 mit Natronkalk verbrannt, gaben 1,0394 Grm. Platinsalmiak, entsprechend 13,28 p.C. Stickstoff. Nach

dem Glühen hinterliess das Salz 0,4496 Grm. [illegible]sches Platin, entsprechend 12,94 p.C. N.

b) 0,3057 Grm. gaben metallisches Platin, dessen [illegible] 13,88 p.C. N entsprach. Das Platin enthielt vie[illegible] noch eine Spur von Kohle.

(Man vergleiche weiter unten das Silbersalz 2Ur: [illegible] die Calciumsalze 5Ur : 2Ca, und 2Ur : 3Ca, und das Zink[illegible] 3Ur : 1Zn).

Präparat (D, IV) aus derselben Flüssigkeit wie (D, I, D, II [illegible] D, III), aber erst beim dritten Kochen gefällt.

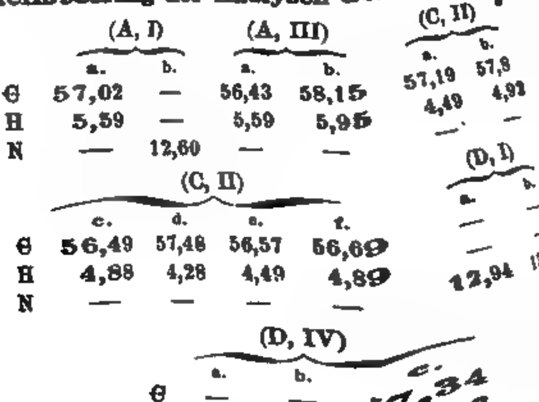
a) 0,2584 Grm. gaben 0,2260 Pt, gleich 12,40 p.C. N.

b) 0,2769 Grm. gaben 0,2446 Pt, gleich 12,52 p.C. N.

c) 0,2316 Grm. gaben 0,1222 H_2O, gleich 5,86 p.C. H [illegible] 0,4870 CO_2 = 57,34 p.C. C.

(Man vergleiche auch Silbersalz 3Ur : 5Ag, Baryumsa[illegible] 5Ur : 2Ba und 2Ur : 1Ba, und Zinksalz 2Ur : 1Zn.)

7) Zusammenstellung der Analysen des freien Uromela[nins]



	(A, I) a.	(A, I) b.	(A, III) a.	(A, III) b.	(C, II) a.	(C, II) b.
C	57,02	—	56,43	58,15	57,19	57,8
H	5,59	—	5,59	5,95	4,49	4,91
N	—	12,60	—	—	—	—

	(C, II) c.	(C, II) d.	(C, II) e.	(C, II) f.	(D, I) a.	(D, I) b.
C	56,49	57,48	56,57	56,69	—	—
H	4,88	4,28	4,49	4,89	—	—
N	—	—	—	—	12,94	13,88

	(D, IV) a.	(D, IV) b.	(D, IV) c.
C	—	—	57,34
H	—	—	5,86
N	12,40	12,52	—

8) Theorie des Uromelanins.

Aus den Analysen der Präparate (A, I), [illegible] (D, IV) und dem Silbersalze 3Ur : 5Ag ergiebt [illegible] die Analysen von (C, II) einstweilen ausser[illegible] die Zusammensetzung und das Atomgewic[ht] durch die Formel $C_{36}H_{43}N_7O_{10}$ ausgedrückt [illegible]

	Theorie		Empirie
	der Atome	p.C.	Mittel
Θ_{36}	432	58,93	57,21
H_{43}	43	5,86	5,74
N_7	98	13,36	12,88
Θ_{10}	160	21,58	24,17
	733	100,00	100,00

Da diese Theorie durch die Analysen von zwölf weiteren lzen, darunter drei neutrale Salze und mehrere analoge lze verschiedener Metalle unterstützt und durch kein Ergebss der kritischen Forschung bestritten wird, kann sie wohl hr nahe an die Wahrheit herankommend betrachtet werden.

9) Zusammenstellung der Uromelanate.

Silbersalze.

Ur : Ag	Ag-p.C. gefunden	Dargestellt aus Präparat
1 : 1	13,47	(A, II) (A, III) (C, I)
2 : 3	18,57	(D, I)
3 : 5	19,94	(D, IV)

Baryumsalze.

Ur : Ba	Ba-p.C. gefunden	
5 : 2	7,20	(D, IV)
2 : 1	8,54	(A, I) (D, IV)
4 : 3	13,28	(A, II) (A, III)

Calciumsalze.

Ur : Θa	Θa-p.C. gefunden	
5 : 2	2,03	(D, I)
4 : 3	4,35	(A, III)
2 : 3	7,27	(D, I)

Zinksalze.

Ur : Zn	Zink-p.C. gefunden	
3 : 1	2,82	(D, I)
5 : 2	3,54	(A, I)
2 : 1	4,42	(D, IV)

Bleisalz.

Ur : Pb	Pb-p.C. gefunden	
3 : 2	15,70	(A, I)

10) Normales oder neutrales Uromelanin-Silber.

Ur : Ag = 1 : 1.

Mit Präparat (A, II) aus frischem Harn dargestellt.

Es wurde eine neutrale Ammoniaklösung dieses Präp
rats durch Verdampfen seiner verdünnten Lösung in Amm
niakwasser zur Trockne auf dem Wasserbad bereitet.
löslich gebliebene Salz wurde von dem durch Verlust
Ammoniak unlöslich gewordenen Uromelanin durch Wa
getrennt.

Die dunkelbraune Lösung wurde mit Silbernitrat ge
der Niederschlag durch Erhitzen der Flüssigkeit verdi
durch Decantation, dann auf dem Filter gewaschen un
Dampfofen getrocknet.

a) 0,434 gaben 0,1975 $H_2\Theta$ und 0,835 $\mathrm{C}\Theta_2$ = 52,47
   und 5,05 H.
b) 0,3075 Grm. wurden verbrannt und mit etwas
   niumnitrat geglüht. Sie ergaben 0,0407 Grm. od
   p.C. Ag.
c) 0,3135 Grm. wurden erhitzt und zweimal mit
   niumnitrat behandelt, da das Kohlensilber seh
   verbrennlich war; der Rückstand wurde in eine
   Zugkapsel geglüht. Er liess 0,0395 Grm. od
   p.C. Ag.

Das folgende Salz wurde mit Präparat (A, IV) aus fa
dargestellt.

a) 0,286 Grm. gaben 0,1355 $H_2\Theta$ und 0,549 $\mathrm{C}\Theta_2$
   p.C. C und 5,26 p.C. H.
b) 0,3375 liessen 0,047 Grm. oder 13,92 p.C. Ag.
c) 0,33 Grm. liessen 0,0455 Grm. oder 13,78 p.C. A

Mit Präparat (C, I), vor dem Kochen erhalten, darge

Die Ammoniaklösung wurde durch Verdamp
Trockne, so dass eine Menge Uromelanin unlöslich
dargestellt. Der Silberniederschlag wurde durch
verdichtet.

a) 0,1767 liessen 0,0240 Grm. oder 13,58 p.C. Ag.
b) 0,2388 liessen 0,0324 Grm. oder 13,56 p.C. Ag.

Mit Präparat (D, IV), mehrmals aus Ammoniak umkrystallisirt, dargestellt.

Die Lösung wurde durch Abdampfen ganz neutral gemacht; der Silberniederschlag wurde zweimal gekocht, einmal mit der ersten Lösung, das anderemal mit Wasser.

a) 0,1955 Grm. liessen 0,0262 oder 13,40 p.C. Ag.
b) 0,1174 Grm. liessen 0,0158 oder 13,45 p.C. Ag.
c) 0,1660 Grm. gaben 0,1460 Pt = 12,47 p.C. N.
d) 0,3046 mit chromsaurem Blei verbrannt, gaben 0,5805 $ЄΘ_2$ und 0,1424 $H_2Θ$, gleich 51,97 p.C. Є und 5,19 p.C. H.

11) Zusammenstellung der Analysen des neutralen Silber-Uromelanats, UrAg.

	(A, II) aus frischem Harn			(A, III) aus faulem Harn		
	a.	b.	c.	d.	b.	c.
Є	52,47	—	—	52,35	—	—
H	6,05	—	—	5,26	—	—
Ag	—	13,23	12,59	—	13,92	13,78
N	—	—	—	—	—	—

	(C, I) aus frischem Harn, ohne Kochen		(D, IV) aus frischem Harn, mit Kochen			
	a.	b.	a.	b.	c.	d.
Є	—	—	—	—	—	51,97
H	—	—	—	—	—	5,19
Ag	13,58	13,56	13,40	13,45	—	—
N	—	—	—	—	12,47	—

12) Theorie des neutralen Uromelaninsilbers.

Die Berechnung aus der Zusammensetzung des freien Uromelanins und des später zu beschreibenden zwei drittelbasischen Silbersalzes führt zu der Annahme, dass bei der Bildung des vorstehenden Salzes ein Atom Wasser aus dem Uromelanin ausgetreten ist. (Ur + Ag — $H_2Θ$.) Mit dieser Auffassung stimmen die Analysen wie folgt.

	Theorie der Atome	p.C.	Empirie	Quot. durch At.-Gew.	Quot. durch Ag
$Є_{36}$	432	52,55	52,41	4,3675	35,2
H_{40}	40	4,86	5,15	5,15	41
N_7	98	11,92	12,47	0,1238	1
$Θ_9$	144	—	—	—	—
Ag	108	13,13	13,47	—	—
	822				

a) 0,2008 Grm. lieferten 0,0246 $BaSO_4$, gleich 7,20 p.C. Ba.

b) 0,1795 mit chromsaurem Blei verbrannt gaben 0,3486 CO_2 und 0,0890 H_2O, gleich 52,96 p.C. C und 5,50 p.C. H.

c) 0,1468 mit Natronkalk verbrannt etc. gaben 0,1230 Grm. Pt, gleich 11,88 p.C. N.

Dieses Salz entspricht der Theorie eines halbsauren, das urch die folgende Formel dargestellt wird:

UrUrUr	UrUr
Ba	Ba
1 Mol. saures Salz	1 Mol. neutrales Salz

	Theorie		Empirie		
	der Atome	p.C.	a.	b.	c.
C_{180}	2161	54,89	—	52,96	—
H_{211}	211	5,36	—	5,50	—
N_{35}	490	12,44	—	—	11,88
O_{50}	800	—	—	—	—
		6,963	7,20	—	—

rales Uromelanin-Baryum.

Ur : Ba = 2 : 1.

des Präparats (A, I), dessen Elementar-
Hastings-Price-Essay angegeben worden
Experimente verwandt. Die Substanz
glänzend und gab ein glänzend schwarzes
leicht in Ammoniak. Die filtrirte und
k alkalische Lösung wurde mit $BaCl_2$
iederschlag mit Wasser gewaschen und

verbrannt und mit Schwefelsäure be-
. 0,0257 Grm. schwefelsaures Baryum,
Grm. oder 9,15 p.C. Ba.
0479 Grm. schwefelsaures Baryum, gleich
oder 8,95 p.C. Ba.
alysen = 9,05 p.C. Ba.

tes Präparat aus (D, IV).

lische Lösung dieses Specimens wurde
olums eingedampft und dann durch $BaCl_2$

gefällt. Während des Waschens wurden die gefärbten Filtrate dunkler und der Baryt verschwand aus ihnen vor dem Uromelanin. Der Niederschlag wurde mit Alkohol fertig gewaschen und analysirt.

a) 0,2520 Grm. liessen 0,0337 $BaS\Theta_4$, gleich 7,86 p.C. Ba.

b) 0,2076 Grm. liessen 0,0290 $BaS\Theta_4$, gleich 8,21 p.C. Ba.

c) 0,1837 Grm. mit Natronkalk verbrannt, gaben 0,1464 Pt, gleich 11,30 p.C. N.

Diese Verbindung enthält somit 2 Mol. Ur auf 1 Mol. Baryum, welches 2 At. Wasserstoff ersetzt. Seine Theorie ist wie folgt:

	Theorie		Empirie				
			(A, I)		(D, IV)		
	der Atome	p.C.	a.	b.	a.	b.	c.
Θ_{72}	864	53,96	—	—	—	—	—
H_{84}	84	5,24	—	—	—	—	—
N_{14}	196	12,24	—	—	—	—	11,3
Θ_{20}	320	—	—	—	—	—	—
Ba	137	8,55	9,15	8,95	7,86	8,21	—
	1601						

Das Mittel der Baryumbestimmungen aus zwei Präparaten ist 8,54 p.C. oder der Theorie ganz gleich.

17) Dreiviertelbasisches Uromelanin-Baryum.

Ur : Ba = 4 : 3.

Aus dem Präparat (A, II) von frischem Harn.

Das Uromelanin in dem voluminösen Zustand, in welchem es die letzte Waschung mit Alkohol gelassen hatte, wurde in der möglichst kleinsten Menge Ammoniak gelöst, filtrirt und mit $BaCl_2$ versetzt. Der voluminöse Niederschlag wurde während einiger Zeit mit der Flüssigkeit erhitzt, um ihn zu verdichten. Er wurde dann abfiltrirt. Da das zuerst farblose Filtrat beim Nachgiessen von Wasser gefällt wurde, so wurde dem Waschwasser etwas Chlorbaryum zugesetzt. Dann wurde mit heissem Wasser und zuletzt mit Alkohol ausgewaschen.

a) 0,2815 Grm. gaben 0,0595 Grm. schwefelsaures Baryum oder 12,42 p.C. Ba.

Zweites Präparat aus (A, III) aus gefaultem Harn dargestellt wie das obige.

Das neutrale, bis jetzt noch nicht dargestellte Calciumsalz Ur : Ꞓa = 2 : 1 erfordert das Atomgewicht 1504 und einen Calciumgehalt von 2,65 in hundert Theilen.

19) Zweidrittelbasisches Uromelanin-Calcium.

Ur : Ꞓa = 4 : 3.

Aus dem Präparat (A, III) von gefaultem Harn dargestellt.

Bei der Darstellung dieses Salzes wurden dieselben Cautelen wie bei dem analogen Baryumsalz beobachtet. Namentlich wurde das gefällte Salz mit chlorcalciumhaltigem Wasser bespült und der Ueberschuss des Chlorcalciums zuletzt durch [illegible] Alkohol entfernt.

a) 0,439 liessen nach dem Verbrennen etc. 0,0541 ꞒaꞒΘ$_3$ [illegible] entsprechend 4,92 p.C. Ꞓa, und nach Behandlung mit schwefelsaurem Ammoniak 0,0655 ꞒaSΘ$_4$, entsprechend 4,3 p.C. Ꞓa.

b) 0,326 Grm. liessen 0,0395 Grm. ꞒaꞒΘ$_3$, entsprechend 3,56 p.C. Ꞓa, und nach Behandlung mit schwefelsaurem Ammonium 0,05 ꞒaSΘ$_4$, entsprechend 4,4 p.C. Ꞓa.

Diese Verbindung ist dem oben beschriebenen ⅔ [illegible]schen Baryumsalz analog und besteht aus einem Molekül [illegible]tralen und zwei Molekülen basischen Salzes. Sie kann [illegible]bolisirt werden

$$\left.\begin{matrix}Ur\\Ur\\Ur\\Ur\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Ꞓa\\Ꞓa\\Ꞓa\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \frac{Ur\}Ꞓa}{Ur} \; \frac{UrꞒa}{UrꞒa}$$

Atome		p.C.	Gef. Mittel
Θ$_{144}$	1728	—	—
H$_{166}$	166	—	—
Ꞓa$_3$	120	3,93	4,35
N$_{28}$	392	—	—
Θ$_{40}$	640	—	—
	3046		

20) Ueberbasisches Calcium-Uromelanin.

Ur : Ꞓa = 2 : 3.

Aus stark alkalischer Lösung von (D, I) dargestellt.

Die Lösung wurde mit Chlorcalcium gefällt und der Niederschlag bei 110° C. getrocknet.

rannt und mit ein wenig Salpetersäure,
elsäure behandelt, liessen 0,0510 Grm.
27 p.C. Ca.
das vorige behandelt, gaben 0,0793
h 7,40 p.C. Ca.
ich ein Salz von dem Symbol

oder $\left.\begin{matrix} \text{UrCa} \\ \hline \text{Ur}\left\{\begin{matrix}\text{Ca}\\ \text{Ca}\end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}$

33 × 2 - 6 + 120 = 1580.

dert in 100 Th.	Gef. Mittel
7,59	7,33

ures Uromelanin-Zink.
Zn = 3 : 1.
arat (D. I) dargestellt.
gelöste Ur wurde während andert-
die Dämpfe mit einem mit Salz-
keine Nebel mehr erzeugten. Die
kvitriol gefällt.
samem Verbrennen liessen 0,0092
p.C. Zn.
eine Verbindung

$\left.\begin{matrix}\text{r}\\ \text{r}\\ \text{r}\end{matrix}\right\}\text{Zn}$

33 — 2 + 65 = 2262,

n 100 Th.	Gef.
	2,82

Uromelanin-Zink.
= 5 : 2.
von frischem Harn.
niak gelöst, wurde verdampft,
les Uromelanins in Schuppen
ser gelöst und mit Zinkvitriol

a) 0,132 Grm. hinterliessen beim Verbrennen 0,0065 Grm. Oxyd, gleich 0,00522 Grm. oder 3,95 p.C. Zn.

Zweites zufällig erhaltenes Präparat.

Die Mutterlaugen von einer Urochrom-Darstellung wurden mit Kalk u. s. f. und endlich mit Chlorzink zur Trennung des Kreatinins behandelt. Das Kreatinin-Chlorzink, welches sich absetzte, wurde erst gewaschen, dann mit kochendem Wasser ausgezogen. Ein gelatinöser brauner Niederschlag blieb ungelöst und wurde, da er dem Uromelaninzink sehr ähnlich sah, analysirt.

a) Diese Analyse ergab 3,56 p.C. Zn.

b) Eine zweite mit einer äusserst kleinen Menge des Präparats ausgeführte Analyse gab 3,13 p.C. Zn.

Die Verbindung enthält 2Zn auf 5 Ur und besteht aus

$$\underbrace{\overbrace{\mathrm{UrUrUr}}^{}}_{} \quad \underbrace{\mathrm{UrUr}}_{\mathrm{Zn}}$$

UrUrUr / Zn	UrUr / Zn
1 Mol. übersaures Salz	1 Mol. neutrales Salz

Ihr Atomgewicht ist 3791, welches erfordert in 100 3,42 Zn, gefunden 3,54 p.C.

23) Neutrales Uromelanin-Zink.

Ur : Zn = 2 : 1.

Mit Präparat (D, IV) dargestellt.

Das Ur wurde in concentrirtem Ammoniak aufgelöst und nach dem Kochen behufs der Austreibung des überschüssigen Ammoniaks mit schwefelsaurem Zink gefällt. Das Filtrat und erste Waschwasser waren farblos, aber bei weiterem Waschen wurden die Filtrate gefärbt. Da sie kein Zink enthielten, wurde mit dem Waschen aufgehört und die Verbindung getrocknet. Das Zink wurde als Oxyd durch Verbrennen bestimmt.

a) 0,2821 liessen 0,0159 ZnO oder 4,52 p.C. Zn.

b) 0,1615 liessen 0,0087 ZnO oder 4,32 p.C. Zn.

c) 0,1083 Grm. gaben 0,0924, gleich 11,9 p.C. N.

Die Theorie des normalen Zink-Uromelanins vergleicht sich mit diesen Befunden wie folgt.

le At.-Gew.	p.C.	Gef. Mittel
864	—	—
84	—	—
65	4,25	4,42
196	12,81	11,9
320	—	—
1529		

ung dieses Salzes verwandte Lösung war
enge, deren zweites Drittheil das zweite
len Uromelanin-Baryums geliefert hatte
3a). Das dritte Drittheil derselben Lö-
itrat nicht etwa ein normales, sondern
ches Salz, welches 20,11 p.C. Ag enthielt

bbasisches Uromelanin-Blei.

Ur : Pb = 3 : 2.

ı Präparat (A, I) dargestellt.

rale Lösung wurde dargestellt durch Di-
akwasser mit einem Ueberschuss von Ur,
Zu dem klaren Filtrat wurde Bleizucker-
er Niederschlag von dem farblosen Filtrat
Waschwässer bleifrei waren, wurde der
0—110° getrocknet.

rurden erhitzt, bis sie zu glimmen anfin-
Masse sprühte, wurde zugedeckt. Nach
zen wurde Ammoniaknitrat zugesetzt und
ı Tigel erhitzt. Zuletzt wurde starke Hitze
blieben 0,0425 Grm. PbO, gleich 0,03945
3 p.C.

eicht erhitzt und weniger ging durch Fun-
als in der Analyse a). Es blieben 0,0755
PbO. Nach Auszug des PbO durch Essig-
n 0,0385 Pb; das ausgezogene PbO wog
Grm. und enthielt 0,0343 Pb. Es waren
m 0,45 Grm. Uromelanat 0,0728 Grm. oder
) enthalten.

iessen 0,091 Pb und PbO. Nach Auszug
ihrend dessen die Bildung einer in kochen-

dem Wasser, Salpeter- und Essigsäure unlöslichen
bung, wie auch bei Analyse b) beobachtet wurde
Essig- oder Salpetersäure waren frei von H_2SO_4), b
0,041 Pb, so dass 0,05 PbO, gleich 0,04641 Pb
zogen worden waren. Das Präparat enthielt f
0,08741 Grm. oder 15,86 p.C. Pb.

Nach der Berechnung besteht dieses Präparat aus
neutralen und 1 Mol. basischen Salzes,

$$\underbrace{\frac{UrUr}{Pb} \quad \frac{Ur}{Pb}}$$

und hat das Atomgewicht 733 × 3 − 4 + 414 = 2609.

Diess erfordert in 100 15,860 Pb. Gefunden im
15,703 Pb.

25) Gechlortes Uromelanin.

Frisch gefälltes und gereinigtes Uromelanin w
Wasser vertheilt und mit Chlorgas behandelt. Es
bräunlich und war nach dem Filtriren und Waschen
kohol beim Kochen löslich. Die vereinigten Lösungen
beim Kühlen gelblichrothe amorphe Flocken ab.

a) 0,4558 Grm. im Vacuum getrocknet, gaben 0,789
CO_2, gleich 0,2152 C oder 47,2 p.C. C und 0,18
H_2O, gleich 0,0201 oder 4,4 p.C. H.

Die 47,2 p.C. C führen zum Atomgewicht 915, we
noch Uromelanin als 733 darin 36 At. C annimmt.
terschied führt zu 5 At. Chlor.

Atome		p.C.	Gef. a.
C_{36}	432	47,7	47,2
H_{38}	38	4,19	4,4
Cl_5	177,5	19,60	—
N_7	98	—	—
O_{10}	160	—	
	905,5		

Ueber den Ursprung und die physiologische und ... gische Bedeutung des Uromelanins.

Das Uromelanin ist nicht als solches im Harn
sondern bildet sich durch die Zersetzung (durch Fä
den Einfluss von Schwefelsäure und Zeit oder Sc

darin enthaltenen complicirten Körpers.
das Urochrom oder der Harnfarbstoff.
·ochrom unter dem Einfluss der Fäul-
ırt es nicht unmittelbar Uromelanin, son-
oxydirte Substanz von hellgelber Farbe,
ung mit Sauerstoff schnell braun wird
Eindampfens des faulen Harns an der
warze Farbe annimmt und zum Theil ge-

ene Substanz war es, der in Verbindung
ıren Ammoniak der gefaulte Harn seinen
gofärberei verdankte; das Ammoniak löst
· Melanigen reducirt ihn; die zu färbenden
r eingetaucht und bei späterem Aussetzen
en sie die blaue Farbe an. Da 300 Pfund
ırns nöthig gewesen sein sollen (ich kenne
ıus Traditionen), um ein Pfund Indigo zu
ciren, so kann man sich ungefähr einen
ı dieser Quantität Harn enthaltenen Mela-
ıachen, immer angenommen, dass Mela-
m faulen Harn enthaltene oxydirbare Sub-

gewicht des Uromelanins von der Formel
h 733 ist, und da ferner das Uropittin und
ıde mit ziemlich hohen Atomgewichten, und
ıdere lösliche Producte aus dem Urochrom
ss diese letztere Substanz ein Atomgewicht
1000 weit übersteigt. Diess macht es nun
nach den gegenwärtigen Ansichten über die
iweisses das Uromelanin für einen Abkömm-
ınz zu halten. Nach den Bestimmungen von
re die Formel des Eiweisses $C_{72}H_{112}N_{18}SO_{22}$.
nelanin enthielte daher genau die Hälfte der
lenstoffatomen im Eiweiss und beinahe die
stoff und Wasserstoff. Nach den Untersu-
ıwarzenbach hätte das Eiweiss das Atom-
ler Käsestoff aber wäre aus einer Halbirung
standen und hätte nur 806. Wäre diese An-

Atome		p.C.
C_{44}	528	65,35
H_{44}	44	5,44
Fe	56	6,93
N_{6}	84	10,40
O_{6}	96	11,88
	808	

er Unzulänglichkeit des Stickstoffs noch
und noch viel weniger ein Atom Uro-

r neuere Autoren, wie Nollet und H.
lt des Hämatins auf 7,28 und 8,96 p.C.
e Schriftsteller stellt geradezu das
atins von der Formel (alte Notation)
rch eine angebliche Verbindung mit
Häminkrystalle) als 909 auf. Wegen
on Eisenatomen lässt sich diese Formel
ss also verdoppelt werden und wird
tische salzsaure Hämatin (2HCl) +
us einem solchen Körper nun liesse
rom ableiten. Doch habe ich Zweifel
e Häminkrystalle salzsaures Hämatin
mit Salz dargestellt, Salzsäure ent-
cherlich zufällig: denn ich habe Hä-
niedenste Weise aus Hämatinlösungen
äure sicher nicht gegenwärtig war.
Hand zur Annahme eines niedrigern
matin und folglich zur Ansicht hin,
m Hämatin nicht hergeleitet werden
st sicherlich nicht ein Abkömmling
t sicher eisenfrei. In den anderen
Urochroms kommt indessen zuwei-
nig Eisen vor, das indessen wegen
s jetzt keine genauere Erklärung
Ableitung vom Blutfarbstoff hin-
gendes dabei denken. Das Uro-
t Derivat des Hämatins, sondern
Hämoglobin, welches das Hämatin
das Hämoglobin sich in Eiweiss-

körper und eisenhaltiges Hämatin spaltet, so spaltet
Urochrom in eisenfreies Uromelanin, Omicholin und in
eisenhaltigen Stoff, der zuweilen in kleiner Menge g
den wird.

Sollte sich dieser Gedanke als richtig erweisen, so w
die Menge des ausgeschiedenen Urochroms ein Masssta
die Menge des in gegebenen Zeiten zerstörten Hämogl
abgeben können. Wäre es ferner möglich zu ermitteln
viel Uromelanin aus einer gegebenen Menge Urochro
halten werden kann, so liesse sich die Menge des
chroms so lange aus der leicht bestimmbaren Meng
Uromelanins, welche es liefert, feststellen, bis eine d
quantitative Bestimmungsmethode des Urochroms gef
sein würde.

Vor mehreren Jahren wurden im Hospital zu Pra
tersuchungen angestellt, welche es wahrscheinlich ma
dass Melanigen oder Uromelanin constant in melano
Geschwülsten, namentlich in derartigen Krebsen vorko
Das „Melanin" freilich, welches die Prager Beobach
dem Harn von Kranken erhielten, die an melanotisch
schwülsten oder Krebsen litten, ist weiter nichts, als
jedem Harn zu erhaltende Uromelanin. Da diese
indessen angeben, dieselbe Substanz aus den Gesc
selbst dargestellt zu haben, so ist damit eine wich
schung angeregt.

Heintz hat indessen das Pigment aus einer
schen Geschwulst mit dem nachstehenden Resultat
welches keinen Vergleich des Pigments mit Uro
stattet.

C	53,44
H	4,02
N	7,1
O	35,44

Interessant ist der folgende Vergleich d
setzung und Theorie des normalen Uromelani
beschrieben habe, mit der Zusammensetzung
Pigments oder Melanins der Choroidea,
ermittelt hat.

Melanin des Auges	Uromelanin	Theorie des Uromelanin
56,28	57,21	58,93
5,92	5,74	5,86
13,77	12,88	13,36
22,03	24,17	21,85
0,00	100,00	100,00

nin nähert sich in seiner Zusammen-
mpirie, als der aus seinen Verbindungen
des Uromelanins. Später wurde das
a von Rosow mit dem folgenden Re-

C	54,0
H	5,3
N	10,1
O	30
Asche	0,6

rn sich den von Heintz für das Mel-
ulst gefundenen mehr, als den Resul-
h war das Präparat offenbar unrein
ese Angabe nicht dasselbe Vertrauen,
rer's.

niniscenzen wird das Material für Be-
erschöpft sein. Es ist daher sicher,
ten Forschungen auf diesem Gebiete
ch und pathologisch wichtigen Auf-
.

XXXIX.

Di- und Trichlortoluole.

Von

in und A. Kuhlberg.

nc. de St. Pétersbourg t. 12, p. 547.)

andlung*) wurde die merkwürdige
dass bei der Einwirkung von Chlor
rbindungen entstehen, insofern bei

n. 139, 332.

Siedehitze das Chlor den Wasserstoff im Methyl des Toluols ersetzt, in der Kälte, oder bei Gegenwart von Jod hingegen, das Chlor an die Stelle des Wasserstoffs im Phenyl des Toluols tritt. Die Theorie liess demnach *drei* isomere Formen des *Bichlortoluols* und *vier* Formen für jedes folgende Substitutionsproduct voraussehen*). Um die Einzeldarstellung aller dieser isomeren Modificationen zu ermöglichen, war durch den Versuch zu entscheiden, ob die bei der Darstellung des Monochlor-Toluols gemachten Erfahrungen sich auch auf die Darstellung der höher gechlorten Substitutionsproducte anwenden lassen würden. Das Experiment hat dieses bestätigt. *Gegen Chlor verhalten sich die Chlorderivate des Toluols, wie Toluol selber.* Gleichgültig *wie viel* und *wo* das Toluol schon Chlor enthält, lässt man in der Siedehitze Chlor auf das Derivat einwirken, so findet eine Vertretung des Wasserstoffs im *Methyl*, bei Gegenwart von Jod aber im *Phenyl* des Toluols statt. Die Reindarstellung aller isomeren Formen des gechlorten Toluols bietet demnach keine Schwierigkeiten. Wie man leicht einsieht, kann die Darstellung mehrerer Isomeren auf zweierlei Weise stattfinden. Das *gechlorte Benzylchlorid* $C_6H_4Cl.CH_2Cl$ z. B. wird sich, vom *Chlorbenzyl* ausgehend, durch Behandeln mit Chlor bei Gegenwart von Jod oder aus *Chlortoluol*, $C_6H_4Cl.CH_3$, darstellen lassen, durch Einwirken von Chlor *in der* Siedhitze darauf, u. s. w. Wir wollen hier schon die vorläufige Mittheilung machen, dass sich das oben Gesagte nicht allein auf Di- und Trichlortoluole beschränkt. Ganz nach demselben Schema lassen sich *Tetra-Chlortoluol* u. s. w. in allen isomeren Formen darstellen, worüber in einer besonderen Abhandlung berichtet werden soll.

I. Isomere Dichlortoluole von E. Neuhof.

Von den *drei* der Theorie nach möglichen *Formen* des Dichlortoluols

$C_6H_5(CHCl_2)$	$C_6H_4Cl(CH_2Cl)$	$C_6H_3Cl_2(CH_3)$
Bittermandelöl-Chlorid	Gechlortes Benzylchlorid	Dichlortoluol

ist die *erste* die bekannteste. Sie wurde durch Behandeln von Bittermandelöl mit Phosphorchlorid erhalten. Sie e

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **139**, 340.

:hlor in siedendes Toluol geleitet
gleich früher zuweilen beobachtet,
ıalten werden. Sie entsteht leicht
'toluols mit Chlor in der Siedhitze
›n Chlor, bei Gegenwart von Jod,
'entliche *Dichlortoluol* endlich ent-
Chlor auf Toluol, bei Gegenwart

luol, $C_6H_3Cl_2 . CH_3$.

t leicht, sobald in mit etwas Jod
erliche Menge Chlor geleitet wird.
iltig, ob sich die Flüssigkeit dabei
›r vertritt, bei Gegenwart von Jod,
ar nur den Wasserstoff des Phenyls.
in das Methyl des Toluols. Um
bstitution zu überzeugen und nicht
ıiren zu verlieren, giebt man eine
einen tarirten Kolben und wägt
›it. Um in $C_7H_6Cl_2$ überzugehen,
5 Th. an Gewicht zunehmen. Man
zunächst mit Wasser, dann mit
r Chlorcalcium und scheidet das
›luol durch wiederholtes Fractio-

AgCl.

Ber.	Gef.
55,9	—
44,1	43,7
100,0	

ıe bei 196° vollkommen unzersetzt
hat fast denselben Geruch wie
›t sich durch eine hohe Indifferenz
n von Aetzkali oder von Schwefel-
rkung darauf. Von Chromsäure
sehr langsam angegriffen. Man
re (Dichlordracylsäure)
$Cl_2 . CO_2H$,
›n Stelle berichtet werden soll.

2) *Gechlortes Benzylchlorid*, $C_6H_4Cl . CH_2Cl$.

Das Auftreten dieses Körpers ist schon früher beobachtet, der Körper selbst aber nie rein dargestellt worden. Beim Behandeln des *früher* Dichlortoluol genannten Products der Einwirkung von Chlor auf Toluol mit alkoholischem KHS wurden schöne Krystalle erhalten, welche der Formel

$$C_7H_7ClS = C_6H_4Cl . CH_2HS$$

entsprachen *). Ebenso beobachtete Naquet **) beim Behandeln seines Dichlortoluols mit alkoholischem Kali die Bildung einer bei 218° siedenden Flüssigkeit, $C_6H_4Cl . CH_2C_2H_5O$. Diese Derivate deuten auf das Vorhandensein der Verbindung $C_6H_4Cl . CH_2Cl$ im sogenannten Dichlortoluol, die Verbindung selbst konnte aber nicht daraus abgeschieden werden.

In reines, bei 176° siedendes Benzylchlorid, $C_7H_7Cl = C_6H_5CH_2Cl$, giebt man etwas Jod und leitet die erforderliche Menge Chlor ein. Man wäscht dann mit Kali, entwässert und fractionirt. Man erhält sehr bald ein constant bei 213 bis 214° siedendes Präparat.

Genau derselbe Körper entsteht, wenn man in zum Sieden erhitztes Chlortoluol, $C_6H_4Cl . CH_3$, die erforderliche Menge Chlor einleitet und fractionirt. Diese Methode ist entschieden der ersteren vorzuziehen. Durch die Gegenwart des Jods entstehen fast regelmässig geringe Mengen von jodirten Verbindungen, die dem Präparate äusserst hartnäckig anhängen. So ist es auch schwer, ein absolut jodfreies Monochlortoluol darzustellen. Wir haben unser Präparat meist so oft in Sonne gestellt, bis dasselbe dadurch sich nicht mehr röthete. Wird nun das so gereinigte Chlortoluol in der *Siedhitze* mit Chlor behandelt, so wird dadurch die letzte Spur des beigemengten Jodids um so leichter entfernt. Daher ist das aus Chlortoluol dargestellte gechlorte Benzylchlorid schneller und leichter rein zu erhalten, als das aus Chlorbenzyl bereitete. Wir haben uns übrigens durch ein vergleichendes Studium überzeugt, dass die auf beide Arten erhaltenen Körper $C_6H_4Cl . CH_2Cl$ vollkommen identisch sind.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **116**, 346.

**) Daselbst, Suppl. II, 250.

CO_2 und 0,083 H_2O.

Ber.	Gef.
52,2	52,2
3,7	4,2
44,1	—
100,0	

rid, C_7, siedet unter geringer Zer-
Sein Dampf reizt die Augen zu
loratom fest gebunden, während
te Zersetzungen eingeht, wie das
n kann diesen Körper betrachten
eines gechlorten Alkohols, des
d in der That lässt sich dieser Al-
gechlorten Benzylchlorid bereiten.
einer alkoholischen Lösung von
h leicht *essigsaurer Parachlor-Ben-*
li verseift, *Parachlor-Benzylalkohol*
mit Chromsäure geht gechlortes
ie zugehörige *Parachlor-Benzoë-*

$= C_6H_4Cl.COHO + HCl$;
$)_2 = C_6H_4Cl.CH_2C_2H_3O_2 + KCl$;
$) = C_6H_4Cl.CH_2HO + K.C_2H_3O_2$.
gechlorten Benzylchlorids mit al-
KHS oder KCN werden leicht
lten:
$S = C_6H_4Cl.CH_2.HS + KCl$;
$N = C_6H_4Cl.CH_2CN + KCl$.
H_2CN ist natürlich das Nitril einer

$) = C_6H_4Cl.CH_2COHO + NH_3$.

öl-Chlorid, $C_6H_5CHCl_2$.

ıer bei der Einwirkung von Chlor
früher*) beobachtet worden. In
nt**) dieselbe Thatsache in ein-
Doch ist es ihm, so wenig wie

. 116, 338.

*), gelunge
ten Toluol
ls sich aus
pfundweise
tztes Toluol
ben ein Gew
zu fractioni
constantem
eines bei 2
l.

C_7H_6	90
Cl_2	61
	151

punktangab
as, indessen
i so hoch
rmometer,
herausrager
den wir fü
iedepunkt 2
l dargestell
4 und 206°
7° (aus Bitt
besitzt das
alle Eigen
hitzt man
en durch s
enzoläther
öl dargestel
iesen Körpe
dass auch
a Form ein
andelöl-Ch
Silber län

Iaquet, An
l. Chem. u. F
b. Akad. Bu

usgezogen, der Aether verdunstet und
weil chlorhaltig, noch ein zweites Mal
erhitzt. Das jetzt durch Aether aus-
selbst bei 20° nicht. Als es aber bei
einem noch von der Arbeit Wicke's
von essigsaurem Benzoläther in Be-
ile, erstarrte sofort die ganze Flüssig-
ie zwischen Fliesspapier abgepressten
rmals aus Aether umkrystallisirt und
ısgezeichneten Schwalbenschwanzkry-
zu rasches Verdunsten der Lösungen
eine Blättchen erhalten. Zuweilen
ıs der alkoholischen Lösung noch
vie aus der ätherischen.

5078 CO_2 und 0,1166 H_2O.

	Ber.	Gef.
132	63,5	63,3
12	5,7	5,9
64	30,8	—
208	100,0	

läther, $\left.\begin{matrix} C_7H_6 \\ (C_2H_3O)_2 \end{matrix}\right\} O_2$, richtiger gesagt

öl,

$. CH(C_2H_3O_2)_2$,

iese Beobachtung wurde an Präpa-
ensten Darstellungen bestätigt ge-
5° an, Limpricht*) 39—45° und
ıng Wicke's, essigsaures Bitter-
tzt flüchtig, können wir nicht voll-
er Präparat ging bei 220° zum
iber. Das ölige Destillat erstarrte
odalösung, und es konnten leicht
len Krystalle des essigsauren Bit-
nen werden. Wahrscheinlich wird
von Feuchtigkeit die Verbindung
assen.

hmolzenen Rohr erhitzt, zerfällt

189, 321.

bekanntlich das Bittermandelöl-Chlorid in Salzsäure und Bittermandelöl. (Cahours, Limpricht)

$$C_6H_5 . CHCl_2 + H_2O = C_6H_5 . CHO + 2HCl.$$

II. Isomere Trichlortoluole.

Die Theorie deutet 4 Formen eines Trichlortoluols an:

$C_6H_2Cl_3 . CH_3$	$C_6H_3Cl_2 . CH_2Cl$	$C_6H_4Cl . CHCl_2$	$C_6H_5 . CCl_3$
Trichlortoluol	Bichlorbenzyl-chlorid	Gechlortes Bitter-mandelöl-Chlorid	Benzotri-chlorid

Wie nun leicht begreiflich ist, werden in der *ersten* Verbindung alle 3 Chloratome gleich fest gebunden gehalten, während in der *zweiten* nur zwei Chloratome der Wirkung der Reagentien Widerstand entgegen setzen und in der *dritten* nur eins. In der *vierten* Verbindung endlich treten alle 3 Chloratome mit Leichtigkeit aus.

Alle vier isomeren Formen lassen sich leicht und willkührlich hervorbringen. Lässt man 6 At. Chlor auf 1 Mol. Toluol, bei Gegenwart von Jod, einwirken, so entsteht nur *Trichlortoluol*, ohne jede Spur einer isomeren Beimengung. Noch leichter rein erhält man *Benzotrichlorid*, sobald man das Chlor auf erhitztes Toluol wirken lässt. — Das *Bichlorbenzylchlorid* lässt sich darstellen, indem man in siedendes Dichlortoluol Chlor einleitet, oder indem man Chlorbenzyl mit Chlor, bei Gegenwart von Jod, behandelt. — Das *gechlorte Bittermandelöl-Chlorid* endlich erhält man durch Chloriren von Bittermandelöl-Chlorid, bei Gegenwart von Jod, oder durch Chloriren von zum Sieden erhitzten Monochlortoluol.

1) *Trichlortoluol*, $C_6H_2Cl_3 . CH_3$.

Diesen Körper, den Limpricht*) zuerst rein dargestellt hat, kann man in beliebiger Menge rein erhalten, sobald man in mit Jod versetztes Toluol so lange Chlor einleitet, bis je 100 Th. Toluol ein Gewicht von 212,5 Theilen angenommen haben. Man schüttelt mit Kali, entwässert und fractionirt. Sollten die bei 235—240° siedenden Antheile nicht sofort erstarren, so kühlt man die Flüssigkeit durch Eis ab, bringt die erstarrende Masse rasch auf ein Filter, presst kalt ab und

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 139, 326.

ol um. Wir können in Betreff dieses
Limpricht's bestätigen.
t vollkommen unzersetzt bei 235° und
ichnet sich durch grosse Beständigkeit
s. Die gewöhnlichen Reagentien wir-
nicht ein. Nach Limpricht wird er
i 200—220° nicht verändert. Nach
concentrirte Chromsäure zu *Trichlor-*

$O_3 = C_6H_2Cl_3 . COHO + H_2O.$
gt deutlich, wie *alle drei* Chloratome
mässig festgehalten werden.

yl-Chlorid, $C_6H_3Cl_2 . CH_2Cl.$
Körper, indem man in mit Jod ver-
$H_5 . CH_2Cl$, Chlor einleitet, oder zweck-
hlortoluol in der Siedehitze mit Chlor
ng des Productes geschieht in der
eten Weise
83 CO_2 und 0,1215 H_2O.

	Ber.	Gef.
4	42,9	43,8
5	2,6	3,2
6,5	54,5	—
5,5	100,0	

e Benzylchlorid siedet ohne Zersetzung
oppelte Zersetzungen ein und tauscht
l stehendes Chloratom um. Erhitzt
oholischen Lösung von Kaliumace-
Cl ab und es bildet sich *essigsaurer*

$H_3O_2 = C_6H_3Cl_2 . C_2H_3O_2 + KCl.$
ndelöl-Chlorid, $C_6H_4Cl . CHCl_2.$
steht, sobald man in mit Jod ver-
orid Chlor einleitet. Wir haben zu
ndelöl-Chlorid, aus Bittermandelöl
, angewendet und natürlich völlig
e erhalten. Da während der Ope-

. **142**, 301.

chlortes Bittermandelöl-Chlorid mit Wasser
n Rohr auf 170°, so zerfällt es vollständig
n *Aldehyd* der *Para-Chlorbenzoësäure*:

$$l_2 + H_2O = C_6H_4Cl.CHO + 2HCl.$$

elösung gekocht, bildet sich leicht *Para-*

$$+ H_2O + O = C_6H_4Cl.CO_2H + 2HCl.$$

r Einwirkung von Chromsäure wurde fil-
anhaltend mit Sodalösung ausgekocht,
alzsäure gefällt und die gehörig gewa-
Calciumsalz verwandelt. Es wurde ein
dass dieselbe Krystallform, Löslichkeit
llwassergehalt zeigte, wie *parachlorben-*

ittermandelöl bereitet, verloren bei 150°
gaben 0,127 CaO.
o verloren bei 150° 0,1355 H_2O.
hlortoluol dargestellt, verloren bei 150°
aben 0,069 CaO.
is Toluol dargestelltem Bittermandelöl-
erloren bei 150° 0,1865 H_2O und gaben

Ber.	Gef. 1.	2.	3.	4.
86,7	—	—	—	—
13,3	13,2	13,3	12,9	12,8
100,0				

Ber.	Gef. 1.	3.	4.
88,6	—	—	—
11,4	11,0	11,6	11,3
100,0			

Uebereinstimmung der analysirten
saurem Calcium ist die daraus ab-
zoësäure doch nicht vollkommen
niedrigen, meist bei 206° statt bei
punkt zeigte. Doch genügte es, die
en, die stark verdünnte Lösung mit
dieses Reinigungsverfahren einige

Male zu wiederholen, um reine, bei 236° schmelzende *Parachlorbenzoësäure* zu erhalten. Die letzten Mutterlaugen der Calciumsalze lieferten eine geringe Menge eines viel leichter löslichen Salzes, dessen Säure einen sehr niederen Schmelzpunkt zeigte. Diese fremde Säure verdankt offenbar ihre Entstehung der kleinen Beimengung in unserem gechlorten Bittermandelöl-Chlorid Nur die Säure aus mit Chlortoluol bereitetem Chlorid zeigte sofort den richtigen Schmelzpunkt (s. Analyse 3). Lässt man nämlich auf Chlortoluol $C_6H_4Cl.CH_3$ in der Siedehitze Chlor einwirken, so bildet sich natürlich gechlortes Bittermandelöl-Chlorid.

Die Thatsache, dass im *gechlorten* Bittermandelöl-Chlorid das Chlor sich an derselben Stelle befindet, wie in der Parachlorbenzoësäure, erscheint uns sehr bemerkenswerth. Wie wir nämlich unten zeigen werden, entsteht beim *Nitriren* des Bittermandelöl-Chlorids ein Körper $C_7H_5(NO_2)Cl_2$, der mit Chromsäure oxydirt, nicht *Paranitro-Benzoësäure* liefert, wie man nach Obigem vermuthen sollte, sondern *gewöhnliche Nitrobenzoësäure*. Wir haben daher den interessanten Fall vor uns, dass in den Substitutionsproducten eines und desselben Körpers das Chlor und die Nitrogruppe *verschiedene* Stellen einnehmen. Bis jetzt galt es als Regel, dass die Substitution stets an einerlei Stelle erfolgt, d. h., dass also die Nitrobenzoësäure die Nitrogruppe genau an derselben Stelle enthält, wie die Chlorbenzoësäure das Chlor u. s. f. Da nun ferner Bittermandelöl durch directe Reduction von Benzoësäure entsteht, so haben wir im vorliegenden Falle zum ersten Male die Möglichkeit vor uns, aus einer Stammsubstanz nicht nur die normale Reihe von Substitutionsproducten darzustellen, sondern auch die Parallelreihe der *Para*derivate. Es ist dieses die erste Ausnahme einer früher aufgestellten Regel*), der zufolge nämlich aus Benzoësäure oder einem Benzoësäure liefernden Körper stets einerlei Chlorbenzoësäure entsteht. Einen noch viel einfacheren Weg zur Darstellung der *Para*derivate aus einer Stammsubstanz werden wir in einer späteren Abhandlung bekannt machen.

---

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **188**, 252.

id, $C_6H_5CCl_3$.
ιon früher bekannte Form des
chischkoff und Roesing*)
h Behandeln von Chlorbenzoyl
ıpricht**) untersuchte diesen
.auer und beobachtete die Bil-
:ung von Chlor auf Bitterman-
ln des Toluols mit Chlor. Je-
etzterem Wege den Körper rein
ı einfacher, als sich pfundweise
›rid darzustellen. Man braucht
nge Chlor einzuleiten, bis der
n nicht mehr an Gewicht zu-
'ractioniren gewinnt man leicht
edendes Product. Dasselbe ist

O_2 und 0,123 H_2O.

Ber.	Gef.
42,9	42,8
2,6	2,8
54,5	—
100,0	

le für das Benzotrichlorid ange-
ıtzt man ihn z. B. mit Wasser im
50°, so zerfällt er vollständig in

$= C_6H_5 . CO_2H + 3HCl$.
re war reine Benzoësäure. Sie
ıs derselben dargestellte Calcium-
öslichkeit und Zusammensetzung

i 150° 0,1975 H_2O und gaben

	Ber.	Gef.
282	83,9	—
54	16,1	16,0
336	100,0	

3, 279.
ı. 185, 60 und 189, 323.

lation mit Chromsäure nicht in
ie damit isomere *Parachlorben-*
nzoësäure sich vom Toluol nur
n Ersterer der Wasserstoff im
erstoff vertreten ist, so ist es
ı Wasserstoff vertretenden Ele-
ıss ist auf die Stellung der sub-
ıppen im Kern des Toluols oder
asste uns, die Substitutionspro-
erivate genauer zu untersuchen.

lorid, $C_6H_4(NO_2).CCl_3$.

tersäure wirkt bei gewöhnlicher
nzotrichlorid ein. Als das Pro-
le, schied sich eine feste Masse
suchung als *Nitrobenzoësäure* er-
ht das dem Benzotrichlorid ent-
alten, weil dasselbe, vielleicht
action bedingt, offenbar durch
rsetzung erfahren hatte:

$= C_6H_4(NO_2).CO_2H + 3HCl$.

e wurde an Baryt gebunden und
rystallisirt. Es zeigte jetzt Kry-
assergehalt des *nitrobenzoësauren*

lsäure getrocknet, verloren bei

	Ber.	Gef.
2	61,4	—
7,2	25,3	—
2	13,3	12,6
1,2	100,0	

es Baryumsalzes haben wir eine
oësäre abscheiden können, deren
ıre Wirkung der freiwerdenden
t. Wir werden in der That später
des Benzotrichlorids ein Derivat
tsteht.

2) *Nitrirtes Bittermandelöl-Chlorid*, $C_6H_4(NO_2).CHCl_2$.

Da sich bekanntlich *) beim Nitriren des *Chlorben*
$C_6H_5.CH_2Cl$ ein Derivat der *Paranitrobenzoësäure* bildet,
zotrichlorid aber, wie wir eben sahen, ein Derivat der gew
lichen *Nitrobenzoësäure* liefert, so war es interessant, die
kung der Salpetersäure auf das zwischen beiden steh
Bittermandelöl-Chlorid zu untersuchen. Weil wir beim
riren dieses Körpers ein Derivat der *Para*chlorbenzo
erhalten hatten, erwarteten wir hier ein Derivat der
nitrobenzoësäure. Indessen zeigte der Versuch, dass d
ein Abkömmling der gewöhnlichen *Nitrobenzoësäure*
bildet hatte.

Reines, aus Bittermandelöl bereitetes Chlorid,

$$C_6H_5.CHCl_2,$$

wurde tropfenweise in höchst concentrirte Salpeters
getragen. Es trat eine lebhafte Reaction ein, die d
kühlen gemässigt wurde. Nach Beendigung derselbe
die Flüssigkeit in viel Eiswasser gegossen, wodurch
schweres Oel abschied. Dieses Oel ist offenbar der
per $C_6H_4(NO_2)CHCl_2$, doch gelang es uns nicht, dense
kommen rein zu gewinnen. Das Oel schied nämli
Festes ab und zersetzte sich bei der Destillation zum
Theile. Wir haben daher auf eine fernere Reinigung
verzichtet und dasselbe sofort mit Chromsäurelösun
delt. Die dadurch gewonnene Säure wurde an Baryt
und das Baryumsalz durch Umkrystallisiren gerein
erhielten so reines *nitrobenzoësaures Baryum:*

$$C_6H_4(NO_2)CHCl_2 + H_2O + O = C_6H_4(NO_2)CO_2H + $$

0,5155 Grm. lufttrocken verloren bei 170° 0,0655
gaben 0,222 $BaSO_4$.

		Ber.	Gef.
$(C_7H_4NO_4)_2Ba$	469,2	86,7	—
$4H_2O$	72	13,3	12,7
	541,2	100,0	

		Ber.	Gef.
$2(C_7H_4NO_4)$	332	70,8	—
Ba	137,2	29,2	29,0
	469,2	100,0	

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 139, 338.

ryumsalze abgeschiedene Säure zeigte
gewöhnlichen *Nitrobenzoësäure.*

rmandelöl, $C_6H_4(NO_2) . COH$.

t das Chlor keinen Einfluss aus auf die
pe, wohl aber, wie wir sehen, im Ben-
mandelöl-Chlorid. Wir haben es aus
r überflüssig gehalten, das Oxydations-
ttermandelöls genauer zu untersuchen.
löl wurde in bekannter Weise durch
dirt und die erhaltene Säure an Baryt
en das Baryumsalz der *gewöhnlichen*
aus dem Salze abgeschiedene Säure
n dieser Säure.

nsalzes verloren bei 150° = 0,164 H_2O.

	Ber.	Gef.
)	13,3 p.C.	13,0

lso vollkommen die Angabe von Ber-

Benzonitril, $C_7H_4(NO_2) . CN$.

entsteht beim Lösen von Benzonitril
iure *nitrirtes Benzonitril.* Wir haben
t verglichen mit dem aus Nitroben-
tril und uns überzeugt, dass beide
entisch sind. Das Stickstoffatom im
Bezug auf die Stellung der Nitro-
ius wie *ein* Sauerstoffatom oder *zwei*

ësäure das correspondirende Nitril
nan die Säure zunächst in das Amid,
ire mit der äquivalenten Menge PCl_5
beendeter Einwirkung das gebildete
der Siedepunkt auf 120—130° ge-
alten und giesst den Retorteninhalt
ekühltes concentrirtes Ammoniak
en ab und krystallisirt das Ami

ı. 79, 259.
130.

Um das Amid in das Nitril umzuwandeln, erwärmt man Ersteres mit etwas mehr als der äquivalenten Menge PCl_5, destillirt das $POCl_3$ ab und reinigt das Nitril durch Umkrystallisiren aus Wasser. Die erhaltenen Krystalle zeigten denselben Schmelzpunkt (117 — 118°), dieselbe Löslichkeit und Krystallform, wie Gerland's nitrirtes Benzonitril.

In der Hoffnung, das noch unbekannte *Nitril der Amidobenzoësäure* zu erhalten, haben wir das Nitrobenzonitril der Einwirkung von Reductionsmitteln unterworfen, doch ist es uns bis jetzt noch nicht gelungen, die Reaction in der angedeuteten Weise durchzuführen.

Erwärmt man Nitrobenzoë-Nitril mit Zinn und concentrirter Salzsäure, so löst es sich, und aus der filtrirten Lösung krystallisirt das bekannte *) Doppelsalz von *Zinnchlorür und salzsaurer Amidobenzoësäure.*

0,464 Grm. gaben 0,190 SnO_2.

		Ber.	Gef.
$C_7H_8NO_2.Cl_3$	244,5	67,8	—
Sn	116	32,2	32,1
	360,5	100,0	

Die mit Schwefelwasserstoff entzinnte Lösung gab beim Verdunsten Krystalle von *salzsaurer Amidobenzoësäure.*

0,4495 Grm. gaben 0,365 AgCl.

0,3265 Grm. gaben 0,581 CO_2 und 0,1325 H_2O.

0,407 Grm. gaben 30,2 C.C. Stickstoff bei 15,5° und 768,8 Mm.

		Ber.	Gef.
C_7	84	48,4	48,5
H_8	8	4,6	4,5
N	14	8,1	8,8
Cl	35,5	20,5	20,3
O_2	32	18,4	—
	173,5	100,0	

Aus der salzsauren Verbindung wurde durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure schwefelsaure Amidobenzoësäure in den bekannten Krystallen erhalten.

Es folgt aus Obigem, dass *Amidobenzonitril* entweder nicht existirt, oder doch so wenig beständig ist, dass es, vielleicht durch die freie Salzsäure, sofort in Amidobenzoësäure über-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 129, 266.

;t sich hierbei nicht einmal als Zwischenproduct Amid der Amidobenzoësäure. — Als wir, um der freien Salzsäure zu mässigen, eine alkoho- ; von Nitrobenzoënitril mit Zinn und Salzsäure trat die Reduction nur langsam ein. Die durch iserstoff vom Zinn befreite Lösung enthielt Amido- , gab aber mit Ammoniak einen in Salzsäure lös- ; Niederschlag. Vielleicht war dieses Oel das ge- lobenzoënitril. Als die Lösung nach einigen Tagen niak versetzt wurde, entstand kein Niederschlag e Lösung enthielt nur noch Amidobenzoësäure. — endlich eine alkoholische Lösung von Nitrobenzo- st mit Ammoniakgas und hierauf mit Schwefelwas- esättigt. Beim Erwärmen trat Reduction ein, welche erschiedener Weise zu verlaufen scheint. Zuweilen in Oel erhalten, in anderen Fällen blieb jedoch die desselben aus. Wurde die Flüssigkeit zur Trockne tet, so hinterblieb ein in Wasser und Salzsäure voll- n löslicher Rückstand. In der salzsauren Lösung, die benzoësäure enthielt, bewirkte Ammoniak nur eine ag, die durch Schütteln mit Aether verschwand. Die sche Lösung hinterliess beim Verdunsten einen öligen r. Wir haben denselben einstweilen keiner weiteren suchung unterworfen.

XL.

Mercurialin.

Von

Reichardt.

es chemischen Centralblattes, S. 65, ndung eines besonderen Alkaloids eröffentlichen nebst einigen kenn- d behielt mir weitere Untersuchun- nach längerem Aufenthalte, folgen

und *perennis* ist ein und dasselbe Al-

linsalz hinterbleibt, jedoch muss das Eintrocknen vermieden
rden, indem dann das Mercurialinsalz sich sehr rasch
äunt und, analog anderen flüchtigen Alkaloiden, verändert.
m verwandelt daher das kohlensaure Salz sofort in Chlorid
er in die oxalsaure Verbindung.

Wird ganz trocknes Chlorid mit der mehrfachen Menge
brannten Kalkes vermischt und in einem Glase vorsichtig
wärmt, so entweicht bei einer Temperatur von circa 100° C.
se Menge farbloses Gas, welches an Säure gebunden die
.rialins ergiebt, bei 140° erscheinen
reines Alkaloid. Benutzt man zur
ther oder destillirt unter Anwen-
romes, so wird bei der Entfernung
überstreichenden Wasserstoff eine
üchtigt, so dass die Gewinnung
.min analoge Verhalten sehr er-

curialin bildet eine ölige, anfangs
äusserst leicht bei Erhöhung der
Einwirkung der Luft bräunt sich
erlässt einen braunen harzartigen
d reagirt sehr stark alkalisch, er-
Salzsäure weisse Nebel und besitzt
Ammoniak und gleichzeitig nach
sehr deutlich auch an Nicotin oder
rem, schon verändernd einwirken-
rischen Luft. Frisch dargestellt,
en und ist jedenfalls von nicht ge-
g. Diese Eigenschaften beziehen
es aus dem reinsten Platindoppel-
dass eine Beimischung von Am-
en war und ebenso wenig ein an-
ührender Körper adhäriren konnte.
.mperatur eintretenden Gasgestalt
demjenigen des reinen Alkaloids

würde sich das Mercurialin durch
mit anderen flüchtigen Alkaloiden

I. 0,2250 Grm. oxalsaures Mercurialin gaben bei der Verbrennung mit CuO 0,2575 Grm. CO_2 = 0,07023 C = 31,2 p.C. und 0,1765 Grm. HO = 0,01961 H = 8,71 p.C.

II. 0,1095 Grm. gaben 0,1250 Grm. CO_2 = 0,03409 C = 31,2 p.C. und 0,0855 Grm. HO = 0,0095 H = 8,6 p.C.

III. 0,2025 Grm. gaben 0,2340 Grm. CO_2 = 0,06382 C = 31,5 p.C. und 0,1505 Grm. HO = 0,01661 H = 8,3 p.C.

IV. 0,2380 Grm. gaben beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd 0,2770 Grm. CO_2 = 0,07554 C = 31,7 p.C. und 0,1700 HO = 0,019 H = 8,0 p.C.

V. 0,1270 Grm. gaben beim Glühen mit Natronkalk 0,1500 Grm Pt. = 0,02131 N = 18,2 p.C.

	Ber.	Gef. I.	II.	III.	IV.	V.
C_6	31,6	31,2	31,2	31,5	31,7	—
H_8	7,9	8,7	8,6	8,3	8,0	—
N	18,4	—	—	—	—	18,2
O_4	42,1	—	—	—	—	—
	100,0					

Die ersten 3 Analysen betrafen immer etwas wasserhaltende Substanz, weshalb bei IV. sowohl chromsaures Bleioxyd gewählt wurde, wie auch unmittelbar bei 110° scharf ausgetrocknete Substanz.

Chlormercurialin-Platinchlorid, $C_2H_8NCl + PtCl_2$.

Die Bildung dieser Verbindung ist gleichzeitig, abgesehen von der Flüchtigkeit und dem eigenthümlichen Geruch des Alkaloids, die prägnanteste Reaction auf Mercurialin, selbst sehr kleine Mengen lassen sich auf diese Weise charakteristisch erkennen.

Das Mercurialinplatinchlorid krystallisirt in den schönsten goldgelben sechsseitigen und sehr regelmässig geformten Plättchen, deren Entstehung man bei einiger Sorgfalt unter dem Mikroskope verfolgen kann. Erst erscheinen kleine verworrene Nadeln, welche bald wieder zusammenschmelzen, sodann bilden sich sechstheilige Rosetten, deren einzelne Glieder sehr schön abgerundet erscheinen und in kurzer Zeit sieht man an deren Stelle die vollständig geraden gleichmässigen Linien der sechsseitigen Platte treten. Sollte noch etwas Ammoniak zugegen sein, so kann man diess mikroskopisch auf

das Genaueste erkennen, da dann die regulären Octaëder de
Ammoniumplatinchlorids einzeln dazwischen liegen und so
fort als solche hervortreten.

Das Mercurialinplatinchlorid ist in Wasser leicht löslich
leichter als das Ammoniumsalz, so dass man bei concentrirte
Flüssigkeit auch so den etwaigen Ammoniakgehalt erkenne
kann. Mercurialinlösung bleibt klar, fügt man aber stark
Alkohol zu, so entstehen die Krystalle des Mercurialindoppe
salzes sofort und zwar prächtig schillernd, namentlich bei B
wegung der Flüssigkeit, welches Verhalten als ganz chara
teristisch hervorzuheben ist. Unter dem Mikroskop sind soda
die sechsseitigen Platten nachweisbar. Wie gewöhnlich e
steht bei langsamer Abscheidung die schönste Krystallisati
demnach wenig Mercurialinsalz, viel Platinchlorid und s
viel absoluten Alkohol. Zur Reaction kann man jede Me
rialinlösung gebrauchen, namentlich das Chlorid und o
saure Salz.

In *Aether* und *absolutem Alkohol* ist das Mercurialinpl
chlorid unlöslich; aus wässeriger Lösung entstehen bei
Verdunsten stärkere goldgelbe durchsichtige Krystalle
rhombischen oder hexagonalen Systems.

I. 0,1055 Grm. Platinsalz von *Mercurialis annua* g
0,044 Grm. Pt = 41,7 p.C. — 5,9 p.C. N.

II. 0,1290 Grm. Platinsalz von *Mercurialis perennis* g
0,0536 Grm. Pt = 41,55 p.C.

III. 0,1885 Grm. Platinsalz von *Mercurialis annua* gabe
der Elementaranalyse mit CuO 0,0360 Grm. C
0,009818 C = 5,2 p.C. und 0,0445 Grm. HO = 0,00
H = 2,6 p.C.

IV. 0,1060 Grm. desselben Salzes gaben beim Glühen
Natronkalk 0,0400 Pt = 0,0056834 N = 5,4 p.C.

V. 0,3860 Platinsalz von *Mercurialis perennis* gaben 0,0
Grm. CO_2 = 0,0180 C = 4,7 p.C. und 0,0905 Grm.
= 0,01005 H = 2,6 p.C.

VI. 0,2435 Grm. Salz desselben Ursprunges gaben 0,04
Grm. CO_2 = 0,01132 C = 4,7 p.C. und 0,0615 G
HO = 0,00683 H = 2,8 p.C.

ercurialin

alin, $C_7H_5NO_8O_4$.
gruppirten Nadeln, zieht
ich in Wasser, unlöslich in
Lösung reagirt neutral.
Grm. $BaOSO_3$ = 0,063559
nung ergiebt 50,0 p.C.
rcurialin
ystallisirt analog dem
farblosen prismatisch
h.

er *Mercurialis annua*
nie medical. t. 2, p.
d von Buchner (B
1848, 53, 321) ve
llein die Nachweis
Zucker, Extractive
l. vulvaria und Se
n in mehreren Bl
ftretendes Zerset

nur durch Einwi
ge stickstoffhalt
knen Destillati
doch sind die
s vermöge d
i dem Mercur
kann. Eben
rweitert wer
es Gas, vo
condensirt
en geringe
ll.
Eigensch
arten eig
von Gass
d die de
d Zerse

XLI.

Ueber das Auffinden des Nickels und Kobalts in Erzen und über einen Chathamit vom Andreasberg am Harz.

Von
F. v. Kobell.

Während das Kobalt in Erzen, auch in sehr geringe
Menge vor dem Löthrohre leicht nachweisbar, ist dieses m
dem Nickel nicht so der Fall und auch auf nassem Wege
es oft nur ausfindig zu machen, wenn eine Analyse vorgeno
men wird, welche mehrere Operationen verlangt. Bei rei
Nickelerzen giebt die salpetersaure Lösung, mit Aetzammo
in Ueberschuss versetzt, die charakteristische himmelb
oder saphirblaue Flüssigkeit, welche mit Kalilauge ein
grünes Präcipitat fällt, bei eisenhaltigen Arsenikverbind
des Nickels und bei manchen anderen zeigt aber die
niakalische Lösung selten die blaue Färbung, sie
schmutzig grünlich, bräunlichgelb oder braun und g
das Nickel kein Kennzeichen mehr. Nach mancher
suchen ist es mir gelungen, diese blaue ammoniakali
sung bei den verschiedensten Nickel enthaltenden E
eine sehr einfache Weise zu erhalten und daneben a
Gehalt an Kobalt zu bestimmen. Das Verfahren gr
darauf, dass mit Ammoniak gefälltes Nickeloxyd
schuss des Ammoniaks leichter löslich ist als unt
Umständen das Kobaltoxyd oder dessen basische
mischte gleiche Theile salpetersaurer Lösungen
Metalle (die Lösungen von gleichem Gehalt) und v
Gemisch mit Aetzammoniak, doch nur bis zur der
schen Reaction. Ich filtrirte die Hälfte und erhi
Filtrat; die andere Hälfte versetzte ich mit meh
ohne das Präcipitat vollständig zu lösen und er
triren ein rosenrothes Filtrat; je nach der Me
setzten Ammoniaks ist es auch bräunlichroth.
trat ist bei Gegenwart von Kobalt nicht frei v
Farbe der Nickelverbindung dominirt aber.

Bei den mit nickelhaltigen Erzen ange

setzt und dann filtrirt geben sie ein rein blaues oder b
wiegendem Kobaltgehalt rosenrothes Filtrat. Die
geben vor dem Löthrohr mit Borax ein blaues Glas.

I. Vor dem Löthrohr auf Kohle starken Arsenikrauch entw

1) Mit Salpetersäure eine rothe Lösung gebend
dem Löthrohr im Kolben ein Sublimat von metal
Arsenik.

Smaltin *), $\left.\begin{matrix}Co\\Ni\end{matrix}\right\}As_2$, tesseral, wenig spaltbar.

Skutterudit (Tesseralkies), $CoAs_3$, tesseral, deutlich
drisch spaltbar. Skutterud in Norwegen.

Glaukodot **), $\left.\begin{matrix}Co\\Ni\\Fe\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}As_2\\S_2\end{matrix}\right.$, rhombisch, spaltbar nacl
Prisma von $110^1/_2{}^0$ deutlich, auch basisch. Die salpe
Lösung reagirt mit Chlorbaryum stark auf Schwef
Hakansbö in Schweden.

2) Mit Salpetersäure eine rothe Lösung gebend
Kolben kein Sublimat von metallischem Arsenik.

Kobaltin, $CoAs_2 + CoS_2$, tesseral, deutlich hexa
spaltbar, die concentrirte salpetersaure Lösung wi
Verdünnen mit Wasser nicht getrübt.

Alloklas ***), As, S, Bi, Co, Fe..., rhombisch, vollk
spaltbar nach einem Prisma von 106° und basisch. I

---

*) Es ist seltsam, dass das Verhalten vor dem Löthrohr in
beim Smaltin so verschieden angegeben wird. Nach Berzel
Plattner erhält man meistens ein Sublimat von Arsenik, na
melsberg und Naumann erhält man *kein* Sublimat. Nac
Versuchen geben alle Smaltine und Chloanthite ein deutliches
von metallischem Arsenik, doch muss man die Proben bis zu
menschmelzen mit der Glasröhre erhitzen. *Safflorit* ist ein eise
Smaltin. Ein von Kranz als *Safflorit* Breithaupt's erhal
von Skutterud ist nicht diese Species und verhält sich wie Kob

**) Dem Glaukodot schliesst sich, mit weniger Kobalt, der A

***) Ich konnte den Alloklas nicht selbst untersuchen, nach
mak, welcher die Species aufstellt, giebt er die rothe Lösun
Kolben nur arsenige Säure. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. W
Februar 1866.

Ullmannit, $Ni_2\left\{\begin{matrix}Sb_3\\S_3\end{matrix}\right.$, stahlgrau, vor dem Löthrohr Antimon-
ch gebend.

Saynit, Ni, Co, Bi, S . . ., licht stahlgrau, vor dem Löth-
r keinen Antimonrauch gebend; die concentrirte salpeter-
re Lösung wird beim Verdünnen mit Wasser getrübt.

Bei Gelegenheit der vorstehenden Untersuchungen bin
auf ein Erz vom Andreasberg aufmerksam geworden,
lches sich durch die Analyse als zum *Chathamit* gehörig
ine feinkörnige Masse von zinn-
Gew. ist 6,6. Vor dem Löthrohr
ıfangs starken Arsenikrauch ohne
lzt es leicht zu einem schwarzen
f die Magnetnadel wirkt und dem
e des Eisens ertheilt. Im Kolben
metallischem Arsenik. Mit Sal-
es eine gelbliche Lösung und mit
oben angegeben, erhält man ein
ler Analyse wurde die Probe mit
Natron geschmolzen und aus der
eniksäure wie üblich als arsenik-
gefällt. Da sowohl beim Trocknen
Salzes leicht ein Fehler gemacht
das gehörig ausgewaschene Salz
u lösen, die Lösung mit doppelt
versetzen und das Arsenik durch
en. Das ausgeschiedene Schwefel-
um gebracht und aus dem Filtrat
saurem Natron und Ammoniak ge-
estimmt.

$2MgO + NH_4O + AsO_5 + HO$ *)
. Arseniksäure entsprechen oder
eniksäure, so berechnet man aus
e Arseniksäure oder aus der phos-

*) las bei 100° getrocknete Salz und giebt
Angabe von 62,9 bei Wöhler „die
Druckfehler.

wie Bodenarten jene beiden Oxydhydrate enthielten, zeigten sich dieselben Eigenschaften. Wenn die Bodenarten arm an Kalk sind, fixiren sie auch Kalk, diesen aber in Gestalt von Carbonat, nicht von Phosphat.

Den Gehalt der Phosphorsäure eines Bodens glaubt der Vf. ganz an Eisenoxyd gebunden, wenigstens in letzter Instanz und diese Absorption setzt der Vf. auf Rechnung chemischer Affinität, nicht physikalischer Attraction. Dagegen läugnet er nicht, dass, wie die Versuche Völker's und Way's ausweisen, auch ein kalkreicher Boden viel phosphorsauren Kalk und Kohlensäure binden könne.

Ferner hat der Vf. Versuche mit reinem Eisenoxydhydrat (mit 15,66 p.C. Wasser) und mit Thonerdehydrat (mit 33,14 p.C. Wasser) gegenüber verschiedenen andern Salzen gemacht.

Die Resultate waren folgende:

Es absorbirten	Stärke der Lösung.		100 Th. wasserfreies Eisenoxyd		100 Th. wasserfreie Thonerde	
	p.C. Salz	p.C. Kali $\dot{K}$	an Salz	an $\dot{K}$	an Salz	an $\dot{K}$
von kohlensaurem Kali . . .	0,995	0,678	8,39	5,72	2,27	1,55
„ schwefelsaurem Kali . .	1,077	0,582	2,27	1,23	0,64	0,45
„ Chlorkalium	1,053	0,664	0,42	0,27	—	—
„ Salpeter	1,049	0,488	0,45	0,21	0,42	0,19
„ kohlensaurem Ammoniak .	0,930	0,329	6,31	2,23 NH_3	3,12	1,10 NH_3
„ schwefelsaurem Ammoniak	1,382	0,366	2,54	0,66 „	1,13	0,29 „
„ salzsaurem Ammoniak . .	0,958	0,304	0,24	0,08 „		
„ salpetersaurem Ammoniak	1,552	0,330	0,41	0,09 „		

Hieraus ergiebt sich, dass die Absorptionskraft des Eisenoxyds grösser ist als die der Thonerde. Aber im Boden ist der Unterschied zwischen dem Betrag der verschiedenen absorbirten Salze viel geringer als bei den reinen Oxydhydraten. Während vom Nitrat des Kalis und Ammoniaks nur sehr kleine Mengen durch die Hydrate absorbirt werden, nimmt der Boden beträchtliche Mengen davon oder vom Alkali derselben auf.

Eine sehr auffällige Beobachtung ist diese: dass die Flüssigkeit, in welcher Eisenoxyd mit Ammonium-Sulfat, Ni-

ihrung gewesen war, stark al
ung des Ammoniaksulfats durch
s auf 10 Aeq. Ammoniak 2
waren. Ebenso nehmen sowohl
dem Kalicarbonat mehr Kohl
tatsachen führen den Vf. beson
erartigen Absorptionen eine se
Spiel sei.
erbindungen der Oxydhydrate
rch Wasser zwar zerlegt, aber
nat gesättigte Eisenoxyd verl
$^2/_3$ seines Kalis. Das mit Am
hielt nach 14 Waschungen noch
berechnet).
r Vf. nicht vergisst, dass im Bode
die Silicathydrate und andere ab
l sind und die Absorptionskraft
s meist reichlich vorhandenen
lten freien Thonerde zu setzen s
; auf die beiden letzteren einige
nen und dem Eisenoxyd zu eine
Berücksichtigung verhelfen.

XLIII.

Notizen.

ermangansauren Kalis auf Har
oniak und Acetamid.

e oxydirende Wirkung des Ch
aben Wanklyn und Gamg
nannten Stoffe geprüft (Jou
58).
g von 0,1 Grm. mit 10 W
rmangansaurem Kali 12
15 C.C. Stickgas, d. h. n
lts und nur so wenig A
entspricht. Der übrige S

XLIV.

Ueber die Analyse der Trinkwässer.

Die grossen Schwierigkeiten, welche die Bestimmung
mentlich der organischen Bestandtheile und des salpetrig-
aren und salpetersauren Ammoniaks in den Trinkwässern
rbietet, haben E. Frankland und H. E. Armstrong zu
uen Versuchen über diesen Gegenstand veranlasst (Journ.
ärz 1868). Sie unterziehen die bisher
r Kritik und geben ihr eigenes Ver-

festen Rückstandes. Die jetzt gebräuch-
s Volums Wasser unter Zusatz einer
lensauren Natrons ist durchaus ver-
die vorhandenen Ammoniaksalze als
rnstoff zersetzt und verflüchtigt werden.
rnstoffs liefern die Vff. Zahlenbelege.
ein Verlust beim Verdampfen nicht,
ncarbonat zugesetzt wird, aber der
es. Die Vff. trocknen ferner nur bei
s hierbei im Rückstand verbleibende
Bestandtheilen, da es in chemischer
ist. Gross ist der Betrag solchen
Salze nicht zufällig viel Gyps, Bitter-
lten. Es bestand z. B. der Rückstand
wasser bei 100° aus 27,02, bei 130°

flüchtigen, verglühbaren (organischen)
ren, den an der Luft geglühten Rück-
n Wasser einzutrocknen und bei 130°
lers falsche Resultate, wenn man mit
) verdampft hatte. Es bleibt alsdann
il organischer Materie unverflüchtigt,
ff da war, und diess geschieht wahr-
n cyansaurem Natron. Denn als ge-
Harnstoff mit kohlensaurem Natron
wurden, schwankte der im Rückstand

Stickstoffs, welcher in den Nitraten, Nitriten und Ammoni[...] enthalten ist, nach Abzug des durch das Regenwasser hin[...] gebrachten, als Maassstab für die Verunreinigung eines solch[...] Wassers durch frühere Auswurfsstoffe anzusehen, insofe[...] diese bei ihrer Oxydation ihren Stickstoff in die genannt[...] Verbindungen überführen. Sie berechnen auch auf Gru[...] dieses Stickstoffs die ehemalige Verunreinigung eines Wass[...] mit den Auswurfsstoffen. Da diese Berechnung sich auf [...] erfahrungsmässigen Stickstoffgehalt der Londoner Kloak[...] wässer und der Rothampsteader Regenwässer gründet, [...] gehen wir nicht näher darauf ein, sondern verweisen auf [...] Original.

Gegen die im Vorstehenden beschriebene Methode [...] Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs organischen [...] terien in den Trinkwässern machen Wanklyn, Chap[...] und Smith einige Bedenken geltend und behaupten, das[...] Verfahren Frankland's und Armstrong's keineswegs [...] nauer sei, als das ihrige mittelst übermangansauren [...] Sie wären sich wohl bewusst, dass letztere Methode nicht [...] organischen Stickstoff in Form von Ammoniak wieder[...] aber sie hätten auch weiter nichts gewollt und behaupte[...] dass man von der im Wasser enthaltenen Albumin[...] einen constanten Bruchtheil des Stickstoffs als Ammon[...] halte, und dieser werde durch ihre Methode genügen[...] ermittelt (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 152, April 1868).

Die Bedenken gegen Frankland's und Arm[...] Verfahren, mittelst Verbrennung Kohlenstoff und St[...] bestimmen, sind folgende:

1) Die Genauigkeit der Ermittelung einer Qu[...] Kohlenstoff und Stickstoff, die für 1 Liter Wasser [...] Bruchtheile eines Milligramms ausmachen, ist erheblic[...] ger, als aus den Beleganalysen zu folgern ist, in d[...] Mengen, die 15 Mgrm. Kohlenstoff und bis 9 Mgrm. [...] enthalten, operirt wurde. Und die Sicherheit wird [...] geringer, wenn man erwägt, welchen langen Process [...] stanz, die nachher verbrannt werden soll, erst durchz[...] hat. Die Differenzen der einzelnen Analysen enthal[...]

len, welche innerhalb der Beobachtungsfehler liegen. Dafür geben die Vff. eine Anzahl Belege, in denen sie dasselbe Wasser mittelst ihrer eignen und mittelst Frankland's und Armstrong's Verfahren analysirten.

2) Einen grossen Nachtheil in Frankland's und Armstrong's Methode macht das nothwendige Eindampfen mit schwefliger Säure aus. Allerdings werden dadurch die salpetrigsauren und salpetersauren Salze zerstört, aber nur dann leicht, wenn freie Schwefelsäure übrig bleibt. Damit diese nicht auf organische Bestandtheile beim letzten Eindampfen zerstörend einwirke, soll stets so viel eines Natron-, Kalk- oder Magnesia-Salzes da sein, um sie zu binden. Die Vff. haben aber die Beobachtung direct gemacht, dass wenn man für die Bindung der Schwefelsäure sorgt, trotz erneuter schwefliger Säure die Nitrate nicht völlig zersetzt werden, und dann ist natürlich die spätere Stickstoffsbestimmung falsch.

3) Ein fernerer Uebelstand ist die etwaige Anwesenheit freien Ammoniaks. Da man am Schluss den Stickstoffgehalt des Ammoniaks von dem in der Verbrennungsanalyse summarisch erhaltenen abziehen soll, so darf natürlich während des Verdampfens des Wassers nichts vom Ammoniak verloren gehen. Diess geschieht aber und, wie die Vff. behaupten, sogar dann, wenn mit Zusatz von einer Säure verdampft wird.

Am Schlusse dieses Aufsatzes geben die Vff. eine neue Tabelle von Analysen verschiedener Trinkwässer nach ihrem Verfahren (mit Chamäleon), in denen die grosse Uebereinstimmung in dem Albuminoid-Ammoniak-Gehalt bemerkenswerth ist.

---

r Anstellung mehrerer Versuche zur Prüfung der Field'-
ıen Methode entschloss, die ich im Folgenden mittheile.

Es wurde zunächst der Grad der Reinheit des zu be-
tzenden Brom- und Jodkaliums zu bestimmen gesucht, wo-
i sich ergab, dass das käufliche Jodkalium als fast chemisch
in zu bezeichnen war; denn

1) 0,415 Grm. KJ (= $^1/_{400}$ At.) gaben mit überschüssiger
Zusatz von Salpetersäure bis
.t gekocht, 0,5852 Grm. Silber-

ıelben Weise behandelt, aber
ı mit überschüssigem KJ ge-
ı 0,5872 Grm. AgJ statt 0,5875
das zur Anwendung gebrachte
lium und 0,39 p.C. eines ande-
ch Chlorkalium. Da aber die
·rm. auch durch andere Fehler
ıs vorliegende Jodkalium wohl
ng genommen werden.

mit dem käuflichem Brom-

t. KBr gaben nur 0,3804 Grm.

schüssiger Silberlösung unter
g ausgewaschen und mit über-
ın 0,3867 Grm. AgBr, anstatt
ıthält das käufliche KBr an
'6,6 p.C., ausserdem 3,53 p.C.
.wefelsaures Kali.

ınstatiren, dass sich AgCl in

ıch für
,2039 Grm.
,0597 „
,0500 „
e die Soolenmutterlauge ca. gleiche
enthalten, während durch salpeter-
ren von Jod nachgewiesen werden

r Fr. Field'sches Methode

ber in Jodsilber durch Koche
Bromkalium- resp. Jodkalium
asse, eine Reihe von Versuche

u AgBr.

vurden mit Salzsäure koch
te Menge AgCl = 0,4305 (
vurden ebenso in AgCl
lständigen Auswasche
Das Filtrat gab mit
n Stehenlassen kein
s Gewicht des entsta
statt 0,5640 Grm.
C. AgCl nicht umge

he Anzahl C.C. einer

erlösung mit überschüssige

der eine Niederschlag w
mit 1 Grm. KBr in 300 C
Gewicht dieses Silbernie
0,5769 Grm.; es hatte
eine vollständigere U
waren noch 0,01258
t geblieben. Silber
verden.

l) zu AgJ.

hender $\frac{N}{10}$ Silberlösung

tigen Flüssigkeit völlig
ag mit überschüssiger
Das Gewicht des erhal
att 1,4100 Grm.

erholt, aber 60 Min. mi
Resultat; das Gewic
Beide Male war al

leines Plus von einigen Decimilligrammen gewogen, im Fil-
at war natürlich kein Silber nachweisbar.

Ein für allemal sei bemerkt, dass stets die Flüssigkeits-
ienge, in der die Niederschläge erzeugt, resp. mit 1 Grm.
.Br oder KJ gekocht wurden, 300 C.C. betrug.

Um andererseits zu erfahren, ob AgJ und AgBr bei an-
altendem Kochen mit KBr resp. NaCl zu AgBr oder AgCl,
enn auch nur theilweise, umgewandelt werden könnten,
urden folgende Versuche angestellt.

AgJ zu AgBr.

na beliebiger Silberlösung wurden
fällt, beide Niederschläge gut aus-
cknet und gewogen, der andere mit
er Stunde gekocht, sodann filtrirt,
t und gewogen. Das Filtrat gab
Gewicht beider Niederschläge war
m.; es übt also KBr auf AgJ beim
en Einfluss aus.

a 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung mit über-
lt, beide Niederschläge gut ausge-
knet und gewogen, der andere mit
Vasser gelöst, während einer Stunde
weiter behandelt. Die Gewichte der
l) 0,5681 Grm. AgBr und 2) 0,5270
ar also damit bewiesen, dass Brom-
berschüssiger verdünnter Kochsalz-
ganz, so doch theilweise (nämlich zu
übergeführt wird; denn der letzte
376 Grm. Chlor- und nur 0,2005 Grm.
r daher ohne Schwierigkeit mittelst
lkohlenstoff Brom nachweisbar.

h wurden 2 Mal je 30 C.C. $\frac{N}{10}$ Silber-
m Jodkalium ausgefällt, der erste
swaschen direct gewogen, der zweite
in 300 C.C. Wasser gelöst 1 Stunde
s ersten Niederschlags betrug 0,7055

Grm., das des zweiten 0,7060 Grm. Jodsilber wird demnac
selbst beim Kochen mit überschüssiger Kochsalzlösung nic
in Chlorsilber umgewandelt.

Um zu erfahren, ob sich der Jodgehalt, wenn kein Bro
vorhanden ist, durch partielle Fällung mit einer unzureiche
den Menge titrirter Silberlösung aus einer viel überschüssig
Kochsalz haltenden Flüssigkeit mit Genauigkeit bestimm
lasse, wurden ca. 10 Grm. reines Kochsalz und 1,66 KJ
200 C.C. gelöst und 50 C.C. davon mit 40 C.C. $\frac{N}{10}$ Silb
lösung kochend ausgefällt, mit NO_5 angesäuert und d
1 Stunde gekocht.

Das Gewicht des Silberniederschlags betrug 0,7985
(berechnet 0,7927 Grm.) Das Gewicht des zweiten Si
niederschlags, welcher nach dem Auswaschen eine S
mit überschüssiger verdünnter Jadkaliumlösung gekocht
betrug 0,9434 anstatt 0,9400 Grm., es waren demgemä
ersten Niederschlage enthalten gewesen $AgCl = 0,2261$ G
und $AgJ = 0,5724$ Grm.; der Berechnung nach sollten da
enthalten sein 0,2052 Grm. AgCl und 0,5875 Grm. AgJ
waren mithin gefunden 98,24 Jodkalium von 99,61 p.C., wel
in dem ursprünglich angewendeten Gewicht Jodkalium
halten waren; also ein ziemlich annähernd richtiges Res

Gleichzeitig mit allen im Vorigen mitgetheilten V
chen wurde eine andere Versuchsreihe angestellt. Es w
in mehreren verschiedenen Versuchen zu der Lösung v
22—24 Grm. Stassfurter Steinsalz in einem 200 C.C. fass
Kölbchen 1,66 KJ und 1,19 Grm. (des unreinen käufl
KBr (mit 76,6 p.C. KBr.) gethan und die Lösung der 3
auf 200 C.C. gebracht. Von dieser Lösung wurden 3
50 C.C. auspipettirt, mit 200 C.C. Wasser verdünnt, z
chen erhitzt und mit 60 C.C. $\frac{N}{10}$ Silberlösung ausgefä
dann noch 5 Minuten gekocht. Die Fällungen wurd
12stündigem Stehenlassen auf gewogene Filter filtrir
waschen und No. I getrocknet und gewogen, No. I
von ihren Filtern mit heissem Wasser in die Fällung
gläser zurückgespritzt und No. II mit 1 Grm. KBr

mit 1,5 Grm. KJ 5 Minuten gekocht und sodann gleich auf die früheren Filter filtrirt. Im Filtrat war Silber mit Schwefelammon nicht nachweisbar.

I. Das Gewicht des Ag(Cl + Br + J) betrug 1,1726 Grm.
II. „ „ „ Ag(Br + J) „ 1,2137 „
III. „ „ „ AgJ „ 1,3687 „

Das Gewicht von II sollte sein 1,2455 Grm.
„ „ „ III „ „ 1,4100 „

5 Min. langes Kochen der ursprünglichen Niederschläge
und 1,5 Grm. KJ und 300 C.C. Wasser hatte
t, das vorhandene Chlorsilber in Bromsilber,
omsilbergemenge völlig in Jodsilber überzu-

50 C.C. der ursprünglichen Chlor-Brom-Jod-
en auf 200 C.C. verdünnt und wieder 3 Mal
settirt und nach Verdünnung bis auf 200 C.C.

Silberlösung kochend ausgefällt und noch

Nach 12stündigem Stehenlassen wurden die
filtrirt und ausgewaschen, I gewogen, II und
Wasser in die Bechergläser zurückgebracht,
der ursprünglichen Flüssigkeitsmasse ver-
. mit je 0,5 Grm. KBr und 0,75 KJ gekocht
rt über dieselben Filter. In den Filtraten
nachweisbar.

t des Ag(Cl + Br + J) betrug 0,5141 Grm.
„ Ag(Br + J) „ 0,5780 „
„ AgJ „ 0,6839 „

vicht von II sollte sein 0,5934 Grm.
„ „ III „ „ 0,7050 „

'ersuche wurden mit denselben Gew.-Quanti-
ben Mengen Silberlösungen wiederholt, aber
smal statt auf 5 Minuten nun auf 10 Minuten
i der grösseren Portion wurden gefunden für

	II	III
Grm.	1,2388 Grm.	1,4102 Grm.
	1,2445 „	1,4100 „

ethode

Grm.

las jedesma
bei der gro

7 Grm.
00 „

I
.04 Grm.

m.
Kochen
III
,7054 Grm.

III
0,7055 Grm.
0,7050 „
nnung ein
Fällung no
At. KJ und
nt und dav
Silberlös
den eins

III
0,7058 G
0,7050
angs
nd 1,
Lös

Kochsalzlösung auf 300 C.C. verdünnt. Die Versuchsflüs-

keit enthielt demnach jedesmal

0,0830 Grm. KJ
0,04558 „ KBr
0,00210 „ KCl
0,58500 „ NaCl.

Wurden die 3 Portionen mit überschüssiger Silberlösung
ter Zusatz von Salpetersäure kochend ausgefällt, so musste
s Gewicht des Niederschlags betragen

von Ag(Cl + Br + J) 1,62857 Grm.

ch einstündigem Kochen mit 4 Grm. Bromkalium

von Ag(Br + J) 2,07483 Grm.

d nach einstündigem Kochen mit 5 Grm. Jodkalium

von AgJ 2,56416 Grm.

Die Gewichte waren für I 1,6219 Ag(Cl + Br + J)
„ II 2,0400 Ag(Br + J)
„ III 2,5586 AgJ.

Die Berechnung ergäbe demnach, dass in I enthalten
waren 1,3482 Grm. AgCl und in II 2,0744 Grm. AgBr, wäh-
r II nur 2,0400 Grm. = Ag(Br + J) er-

shalb der ursprünglichen Angabe von
l bei wiederholten Versuchen mit den
Flüssigkeiten des vorigen Versuchs, die
d III nach dem Auswaschen nicht mit
Grm. KJ eine Stunde gekocht, sondern
älte digerirt.

er Niederschläge waren

.,6250 Grm. (statt 1,62857)
2,0280 „ („ 2,07483)
2,5560 „ („ 2,56416)

en ergeben sich für den Gehalt des ersten
gCl 1,3000 Grm. statt 1,43906, und für
ten Niederschlags an AgBr 2,1120 Grm.,
ır überhaupt 2,028 Grm. betragen hatte.
llten Versuchen ist also auch nicht ein-
e Genauigkeit erzielt worden und dürfte

de desshalb zu verwerfen sein, weil nach der.
Bromgehalt einer Flüssigkeit zu hoch gefun
ı kann sogar Brom gefunden zu haben glauben,
rhanden war. Der Fehler der Bestimmungs-
.eld hat seinen Grund in der oben nachge-
lhaften Umwandlung des AgCl in AgBr bei
ersteren mit einer überschüssigen Bromkalium-
rerseits der Eigenschaft des AgBr beim Kochen
ung fast vollkommen in AgCl übergeführt zu
die Principien, auf denen die auf dem Papier
sehr empfehlende Methode von Field beruht
st die ganze Methode verwerflich.

XLVI.

Beschaffenheit des Blutes nach einer Vergiftung mit Blausäure.

Von

Prof. Buchner in München.

gen über die Beschaffenheit des Blutes von
e mit Blausäure getödtet worden waren,
mehrere gemacht worden. In München h
rren Collegen Voit und Heinrich R
angestellt und in Bonn hat Hr. Dr. W. Pre
m Gegenstand einer ausführlichen physi
chung gemacht, deren bisherigen Ergebn
wenigen Tagen erschienenen Schrift: „
logisch untersucht. Erster Theil. Bonn 186
t hat.

November vorigen Jahres in München gesch
r Frau Gräfin Chorinsky Ledske, welch
ction vermuthen liess und wie die darauf
ne chemische Untersuchung ausser Zwe
Blausäure verübt worden war, hat mir Ge
t, die Beschaffenheit von menschlichem Bl
n Vergiftung näher kennen zu lernen, d

unter den mir zur chemischen Untersuchung übergebenen Objecten befand sich auch das bei der Section der Leiche der genannten Gräfin gesammelte Blut, dessen Menge 285 Grm., mithin etwas über 1/2 Pfund betrug.

Meines Wissens ist man über die Art und Weise, wie der genannten Gräfin das Gift beigebracht wurde, noch vollkommen unaufgeklärt. Der Rest des Thees, den die Unglückliche unmittelbar vor ihrem Tode in Gesellschaft ihrer angeblichen Mörderin getrunken, so wie die übrigen auf dem Tische vorgefundenen Flüssigkeiten, nämlich Milch, Rum und Trinkwasser, dann der Inhalt des Nachttopfes enthielten weder Blausäure noch Cyankalium; auch die anderen zur Untersuchung gebrachten Gegenstände aus der Wohnung der Gräfin waren mit Ausnahme eines Gläschens mit Kirschlorbeerwasser, welches aber noch ganz voll war und dessen Inhalt der Aufschrift zufolge als ein Mittel gegen Leibschneiden benützt werden sollte, vollkommen frei von diesen Giften.

Die aufgeworfene Frage, ob Gräfin Ch. mit freier Blausäure oder mit Cyankalium vergiftet worden sei, konnte durch die chemische Untersuchung nicht bestimmt beantwortet werden, wohl aber kann ich mit Gewissheit behaupten, dass vier Tage nach dem Tode das Cyan im Mageninhalt und auch im Blute nur als freie Blausäure und nicht als Cyankalium vorhanden war und dass folglich, wenn auch Gräfin Ch. Cyankalium bekommen hätte, dieses durch chemische Zersetzung vollkommen in Cyanwasserstoff (Blausäure) verwandelt worden wäre.

Der dickbreiige Mageninhalt, welcher hauptsächlich aus zerkleinertem Schinken und Kartoffelresten bestand, roch etwas faulig, aber ausserdem so auffallend nach Blausäure, dass man schon dadurch auf die Vermuthung einer Blausäure-Vergiftung geführt wurde. Dieser mit Wasser gehörig verdünnte Magenbrei röthete Lakmuspapier ziemlich stark; als ein Theil davon destillirt wurde, ging gleich anfangs so viel Blausäure über, dass das Destillat nicht nur den charakteristischen Blausäure-Geruch im hohen Grade besass, sondern auch die bekannten chemischen Reactionen der Blausäure in unverkennbarer Weise zeigte.

Dass der Mageninhalt ausser Blausäure nicht auch Cyankalium oder eine derartige Cyanverbindung enthalte, konnte schon aus der sauren Reaction desselben geschlossen werden, indessen wurde, um den Beweis davon vollständig zu liefern, die Destillation des Magenbreies mit Wasser so lange fortgesetzt bis keine Blausäure mehr überging, worauf man den Destillationsrückstand mit Phosphorsäure vermischte und abermals destillirte. Aber diessmal konnte im Destillat keine Spur von Blausäure mehr entdeckt werden.

Ich habe, um die Menge der im Mageninhalt am 9. Tage nach dem Tode der Gräfin Ch. noch vorhandenen Blausäure beiläufig zu bestimmen, die Quantität dieser Säure in jenem Destillat, welches aus ungefähr einem Drittel des Magenbreies erhalten worden war, ausgemittelt. Es ergab sich hierbei eine Menge, welche auf den ganzen Mageninhalt berechnet nahezu 0,075 Grm. oder 1,2 Gran wasserfreier Blausäure entspricht. Eine solche Menge ist in einem Quentchen der officinellen Blausäure und in ungefähr zwei Unzen Bittermandel- oder Kirschlorbeerwassers enthalten. Gräfin Ch. musste aber eine grössere Menge Blausäure erhalten haben, weil ein Theil des Giftes, abgesehen von der Verdunstung, in das Blut und in andere Organe überging und desshalb nicht mehr im Magen gefunden werden konnte.

Nebenbei will ich bemerken, dass das wässerige Destillat aus dem Speisebrei Lakmuspapier nicht röthete und dass demnach dieser Chymus ausser Blausäure keine andere flüchtige freie Säure und namentlich keine freie Salzsäure enthielt. Die das Lakmuspapier röthende Substanz blieb im Destillationsrückstand und ist demnach fixer Natur; dieser saure Rückstand lieferte nach dem Filtriren und durch Eindampfen auf ein kleines Volumen eine gelbliche Flüssigkeit, welche bei der Dialyse an das vorgeschlagene Wasser hauptsächlich die Säure und einige Salze abgab. Diese Flüssigkeit wurde bis zur Syrupconsistenz eingedampft und dann ein paar Mal mit warmem Weingeist behandelt, wobei sich ein Theil auflöste. Der Verdampfungsrückstand der weingeistigen Flüssigkeit röthete Lakmus sehr stark, zeigte sich aber frei von Phosphorsäure; die darin vorhandene fixe Säure war vielmehr or-

ganischer Natur und verhielt sich wie Milchsäure; die Asche, welche beim Verbrennen zurückblieb, reagirte nicht mehr sauer, sondern im Gegentheil schwach alkalisch; Kali war darin in nur sehr geringer Menge und, wie es scheint, als Chlorkalium vorhanden; der Hauptsache nach bestand diese Asche aus Chlornatrium.

Der in Weingeist unlösliche Theil des Dialysirten reagirte schwach sauer und war reich an Phosphorsäure und an Kali; ausser phosphorsaurem Kali konnte darin nichts Bemerkenswerthes gefunden werden.

Das ganze Verhalten der in Wasser löslichen Stoffe aus dem Destillationsrückstande des Mageninhaltes stimmt also mit demjenigen des Fleischsaftes überein; dasselbe unterstützt keineswegs die Annahme, dass Gräfin Ch. durch Cyankalium vergiftet worden sei.

Was nun die Beschaffenheit des Blutes aus der Leiche der Gräfin Ch. betrifft, so bot dasselbe einige auffallende Verschiedenheiten von gewöhnlichem menschlichen Leichenblute dar. Es fiel zunächst auf, dass dieses Blut eine helle kirschrothe Farbe hatte und diese Farbe mehrere Tage lang behielt, so wie dass dasselbe am fünften Tage und auch noch längere Zeit nach dem Tode nicht geronnen, sondern vollkommen flüssig war. Erst nach einigen Wochen fand man denjenigen Theil des Blutes, welchen man in einem lose bedeckten Gefässe bei ziemlich niedriger Temperatur der Luft ausgesetzt hatte, in eine dünne Gallerte verwandelt. Der hohe Grad der Unveränderlichkeit dieses Blutes gab sich ferner durch seine lange Unfähigkeit zu faulen zu erkennen. Am fünften Tage nach dem Tode roch es, obwohl vor dem Zutritt der Luft nicht geschützt, wie ganz frisches Blut; später nahm es einen etwas ranzigen Geruch, demjenigen alter Butter nicht unähnlich, an; ein Theil des Blutes, welcher in einem verschlossenen Glase aufbewahrt wurde, zeigte erst nach mehreren Wochen schwachen Fäulnissgeruch. Auch konnte an dem der Luft ausgesetzten Blute lange keine Schimmelbildung beobachtet werden; erst als das Blut etwas geronnen war, waren auf seiner Oberfläche einzelne Schimmelpartien zu bemerken. Ich habe diesem noch hinzuzufügen, dass bei einer wenige Tage nach

der Section vorgenommenen mikroskopischen Beobacht[...]
Blutes die meisten rothen Blutkörperchen darin zerstört[...]

Um zu sehen, ob sich in diesem Blute, welches, w[...]
hin erwähnt, wie ganz frisches Blut, aber durchaus nic[...]
Blausäure roch, diese Säure am fünften Tage nach de[...]
chemisch nachweisen lasse, wurde ein Theil desselben [...]
mit Wasser verdünnt und der Destillation unterworfe[...]
erste Portion des Destillats, welche besonders aufg[...]
wurde, besass den Geruch nach Blausäure ganz unver[...]
Silberlösung brachte darin sogleich eine weisse Trüb[...]
vor, die sich beim Schütteln zu einem flockigen, sich w[...]
silber verhaltenden Niederschlag zusammen begab.
Kalilauge und hierauf mit ein Paar Tropfen Eisenoxy[...]
Lösung vermischte Destillat wurde beim Ansäuern [...]
säure intensiv blau und bildete nach einiger Zeit e[...]
derschlag von Berlinerblau. Mit einigen Tropfen [...]
ammonium vermischt und auf ein kleines Volumen ein[...]
gab es mit Eisenchlorid eine intensiv blutrothe Fär[...]
bewies, dass sich hier Rhodanammonium gebildet [...]
ches nur aus der im Destillat vorhandenen Blausäure [...]
sein konnte.

Durch diese Versuche ist also der Beweis a[...]
stimmteste geliefert, dass sich noch am fünften Tag[...]
Tode Blausäure in dem Blute damit Vergifteter sich[...]
lässt. Es ist mir diess selbst ein paar Wochen [...]
gelungen, ja sogar in dem fast vertrockneten Blu[...]
sich aus der Mundhöhle der Leiche über den obere[...]
Kleidung und auf die Stelle des Zimmerbodens, [...]
Gräfin Ch. am zweiten Tage nach ihrer Ermord[...]
gefunden wurde, ergossen hatte, konnte ich au[...]
beschriebene Weise Spuren von Blausäure deutli[...]
sen, ebenso in den mir zur Untersuchung übersch[...]
geweiden und namentlich in der Leber und Milz.

Als die empfindlichste Methode, um gering[...]
Blausäure zu entdecken, hat sich hierbei die von [...]
big ausgemittelte *) gezeigt, welche auf der [...]

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 1847, 61, 127.

ndlung der Blausäure in Rhodanammonium durch Schwe-
lammonium und der Reaction des Eisenchlorids auf das
hodanammonium beruht. Dieser Methode am nächsten steht
nsichtlich der Empfindlichkeit die Umwandlung der Blau-
ure in Berlinerblau. Aber man muss, um bei sehr geringen
puren von Blausäure die blaue Färbung sichtbar zu machen,
as mit Kalilauge versetzte Destillat zuvor auf ein kleines
olumen eindampfen, ehe man sie mit einem oder zwei Tropfen
isenoxyd-Oxydullösung vermischt und mit Salzsäure an-
äuert. Auch kommt der Niederschlag von Berlinerblau in
Form blauer Flöckchen oft erst zum Vorschein, wenn man die
Flüssigkeit in einer Probirröhre ein Paar Tage lang mässiger
Wärme ausgesetzt hat. Spuren von Blausäure werden auch
durch Silberlösung angezeigt, allein da das Cyansilber keine
charakteristische Farbe hat und Spuren desselben von Chlor-
silberspuren nicht wohl unterschieden werden können, so
würde natürlich diese Reaction allein nicht hinreichen, um
eine sehr geringe Menge Blausäure sicher zu erkennen. Ich
habe mich übrigens jüngst bei der Untersuchung des mir von
Hrn. Collegen Voit zur Verfügung gestellten Blutes von einem
Hunde, der mit einer Minimaldosis von Cyankalium getödtet
worden war, überzeugt, dass in dem Destillat eines solchen
mit Phosphorsäure angesäuerten Blutes weder durch Silber-
noch durch Eisenlösung, sondern nur durch die Rhodanreac-
tion an der Gränze chemischer Wahrnehmung stehende Blau-
säurespuren wahrgenommen werden konnten.

In neuester Zeit hat Hr. Schönbein in Basel ein sehr
interessantes Verhalten der Blausäure zu den Blutkörperchen
beobachtet und in der Zeitschrift für Biologie *) beschrieben,
welches, wie auch ich mich überzeugt habe, als das empfind-
lichste Reagens auf Blausäure und namentlich zur Nachwei-
sung derselben im Blute bezeichnet werden muss. Dieser
Chemiker hat schon vor einigen Jahren gefunden, dass die
Blutkörperchen in einem ausgezeichneten Grade die Fähigkeit
besitzen, nach Art des Platins das Wasserstoffhyperoxyd in
Wasser und gewöhnlichen Sauerstoff umzusetzen. Diese Fä-

*) Jahrg. 1867, 3, 3. Heft.

higkeit, welche offenbar von dem wesentlichen Bestandtheil
der Blutkörperchen, dem sauerstoffsaugenden Hämaglobin her-
rührt, hat auch das mit Wasser verdünnte entfaserstoffte Blut,
worin die Blutkörperchen aufgelöst sind, denn auch dieses
katalysirt das Wasserstoffhyperoxyd mit stürmischer Lebhaf-
tigkeit. Fügt man aber nach Schönbein eine nur sehr ge-
ringe Menge wässeriger Blausäure zu solchem mit zwei Raum-
theilen reinen Wassers verdünnten Blute, so wird die kat
lytische Wirkung der Blutkörperchen oder vielmehr d
Hämaglobins so sehr geschwächt, dass bei der darauf folg
den Vermischung mit Wasserstoffhyperoxyd eine kaum m
merkliche Entbindung von Sauerstoffgas bewirkt wird.

Sehr bemerkenswerth ist die weitere von Schön
festgestellte Thatsache, dass das verdünnte blausäureh
Blut durch Wasserstoffhyperoxyd bis zur Undurchdri
keit gebräunt wird, was auf eine tief gehende Verän
hindeutet, welche das Hämoglobin unter diesen Ums
erleidet.

Dass die Blausäure für sich allein auf das Häm
weder chemisch noch anderweitig einwirkt, ergiebt si
aus dem Umstande, dass die Färbung der Blutflüssigk
Zusatz von Blausäure unverändert bleibt (bei mehr B
sich höher röthet) und dass blausäurehaltiges, mit W
hörig verdünntes Blut im Spectrum die zwei so char
schen Absorptionsstreifen des sauerstoffhaltigen Häm
(Oxyhämaglobins) zeigt. Schönbein hat gefunden,
ches Blut seine frühere katalytische Wirksamkeit wi
sert, nachdem man aus ihm die Blausäure hat ve
lassen. Die blausäurehaltige Blutflüssigkeit, we
mehrere Stunden lang in einem flachen Gefässe und
mässig erwärmten Ort offen an der Luft hatte steh
vermochte das Wasserstoffsuperoxyd wie . lebh
legen, ohne durch Letzteres im Mindesten
während die gleiche in einer luftdicht ver
Tage lang gehaltene Flüssigkeit Wassersto
nur schwach katalysirte und durch dieses
wurde.

Die Eigenschaft blausäurehaltigen Blutes

usäurehaltiges Blut wird durch Wasserstoffhyperoxyd in
ier Farbe nicht mehr verändert. Im Blute aus der Leiche
Gräfin Ch. habe ich noch lange, nachdem Wasserstoff-
peroxyd keine Farbenveränderung mehr darin bewirkte,
telst der anderen Reagentien Blausäure nachweisen können.

II.

rophosphorsäure.

hat Gladstone eine Anzahl
welche seine Ansichten über
ren präciser gestaltet haben
or. 1868).
onnte bisher nur durch Er-
heren Amidsäuren gewonnen
Vf., dass eine Lösung freier
ochen gestanden hatte, etwas
h, meint der Vf., sie synthe-
zu haben, wenn nicht die zu
ine eigenthümliche Art von
was man wohl zunächst ver-
eweise geliefert sind. D. Red.).
säure, mit Ammoniak gesät-
ss von Barytlösung versetzt,
at gewaschen und getrocknet,
. Ammoniak liefert. Der Vf.
at. Aehnliche Resultate er-
senchlorid.
phosphorsaure Eisenoxyd bei
t oder dasselbe in Ammoniak
rieder gefällt oder der letzte
stets einen stickstoffhaltigen
t das gewöhnliche Pyrophos-
ein wenig in reinem Wasser,
und Eisenchlorid und wird
zerlegt. Aber vielleicht ist
es bekannten Eisenpyrophos-

$$\left.\begin{matrix} P(NH_2)_2\Theta \\ P(NH_2)_2\Theta \end{matrix}\right\}\Theta + 2\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = 2NH_3 + \left.\begin{matrix} P(NH_2)(H\Theta)\Theta \\ P(NH_2)(H\Theta)\Theta \end{matrix}\right\}\Theta.$$

Ganz einfach ist ihre Entstehung aus der wasserfreien
sphorsäure zu erklären:

$$\left.\begin{matrix} P\Theta_2 \\ P\Theta_2 \end{matrix}\right\}\Theta + 2NH_3 = \left.\begin{matrix} P(NH_2)H\Theta_2 \\ P(NH_2)H\Theta_2 \end{matrix}\right\}\Theta.$$

Die Bildung der pyrophosphamidsauren Metallsalze,
gen Säure durch Metallchloride

$+ 3MCl = NH_4Cl + 2HCl +$

$\left.\begin{matrix} M\Theta)\Theta \\ M\Theta)\Theta \end{matrix}\right\}\Theta.$

otriamidsäure, deren rationelle

, entsteht aus einem Oxychlorid-

setzung.

VIII.

gsauren und salpetersauren
erarten.

haben das Verhalten einer An-
etersaurer Aetherarten, so weit
hern angegeben ist, untersucht
tes mit (Journ. Chem. Soc. [2] 5,

, wenn mit Methyloxyd-Natron
Kühler versehenen Apparat er-
-Amyläther und salpetrigsaures
rmel $C_2H_3NaO_2 + C_{10}H_{11}NO_4 =$

etzung mit Aether-Natron.
er sich nur bei 130° C. und zwar
d Wasser: $C_{10}H_{11}NO_4 + NH_3 =$

Mit concentrirter Salzsäure entwickelt er in der Wärme Gas, noch leichter zersetzt er sich, wenn Chlorwasserstoffgas eingeleitet wird. Die anfangs dunkelrothe Flüssigkeit wird grün, blau, schliesslich farblos. Die hauptsächliche Reaction (abgesehen von Nebenproducten) ist diese: $C_{10}H_{11}NO_4 + HCl = C_{10}H_{12}O_2 + NO_2 + Cl$. — Mit Bromwasserstoff ist die Reaction eine andere, es treten nur Bromamyl und salpetrige Säure, kein freies Brom auf. — Mit Jodwasserstoff entwickelt sich viel Jod, kein rother Dampf und es entstehen Jodamyl, Wasser und Stickoxyd, nicht selten auch Ammoniak.

Mit Eisessig mischt sich salpetrigsaurer Amyläther völlig und die gegenseitige Einwirkung beginnt erst im Kochen. Dann entweichen rothe Dämpfe, gegen das Ende Stickoxyd und man erhält ganz reines essigsaures Amyloxyd von 140°C. Siedepunkt.

Mit Ameisensäure mischt sich der salpetrigsaure Amyl-äther nicht, beim Erhitzen entsteht heftige Einwirkung und viel farbloses Gas (Kohlensäure und Stickoxydul mit Spuren Stickoxyd). In der Retorte bleibt ameisensaures Amyloxyd von 118°C. Siedepunkt, gelöst in der überschüssigen Ameisen-säure.

Mit Chlorzink entwickelt er viel Gas und der Aether lö[st] sich allmählich auf. Dann bewirkt Wasserzusatz die A[b]-scheidung einer gefärbten öligen Schicht an der Oberfläc[he] und bei der Destillation erhält man ein farbloses Oel, [be]-stehend aus valeriansaurem Amyloxyd und dem ihm isome[ren] Valeral.

Auf Zink wirkt er selbst im Kochen nur sehr lang[sam] und unvollkommen und es entstehen Stickoxyd und Am[yl]-oxyd-Zinkoxyd, fast gar kein salpetrigsaures Zinkoxyd.

Auf Natrium ist der salpetrigsaure Amyläther anf[angs] von geringer Wirkung, bald aber beginnt sie und stei[gert] sich so heftig, dass sie oft mit einer Explosion endigt. Geh[örig] mit Aether verdünnt und moderirt verläuft die Reaction [ruhig] und zwar je nach den Umständen unter Ausgabe von S[tick]-stoff oder Stickoxydul oder beiden im Gemenge, und Bil[dung] von Natron und Amyloxyd-Natron.

Salpetersaurer Amyläther wirkt gelinde erhitzt heft[ig]

Salpetersaures Aethyloxyd kann ebenso wie der betreffe
Amyläther bereitet werden. Es wird weder durch Ameis
Essig-, Oxal- und Salzsäure, noch durch kalte Schwefel- o
Salpetersäure angegriffen, ebensowenig durch Phosphorchl
und -Chlorid, dagegen durch das Oxychlorid. Es löst et
Schwefel und Phosphor.

Mit essigsaurem Kali in weingeistiger Lösung zerle
sich leicht in Essigäther und Salpeter, gegen Natrium
hält es sich wie Amylnitrat, giebt aber zu Zeiten gefähr
Explosionen damit.

Salpetersaures Methyloxyd verhält sich gegen Amy
natron wie der entsprechende Aethyläther, auf Natriu
wirkt es nur schwach und sehr langsam ein.

Späterhin haben die Vff. weitere Untersuchung
die Zersetzung der salpetrigsauren und salpetersauren
arten gemacht, deren Resultate folgende waren (Jour
Soc. [2] 6, 174, Mai 1868).

Die Einwirkung des Zinkäthyls auf salpetrigsau
oxyd gleicht der der Metalle; sie lässt sich durch
Gleichungen veranschaulichen:

$C_{10}H_{21}NO_4 + 3Na = 2\dot{N}a + C_{10}H_{11}NaO_2 + N$ (

$C_{10}H_{11}NO_4 + Zn = C_{10}H_{11}ZnO_2 + NO_2$ (II);

$C_{10}H_{11}NO_4 + 6Na = C_{10}H_{11}NaO_2 + \dot{N}a_2 + Na_3$

Die letztere soll Rechenschaft geben von der
Substanz, die während der Reaction das Natriu
gehend bekleidet und wahrscheinlich aus Stick
besteht.

Combinirt man (I) und (II), so erhält ma
über die Entwickelung von Stickoxydul, nämlich

$$\begin{cases} C_{10}H_{11}NO_4 + Na_3 \\ C_{10}H_{11}NO_4 + Na \end{cases} = 2(C_{10}H_{11}NaO_2) + 2\dot{N}a +$$

Um den experimentellen Beleg zu führ
äthyl analog den Metallen wirke, liessen di
saures Amyloxyd auf in Aether gelöstes Z
und zwar bald dieses bald jenes im Uebe
Unverdünntes Zinkäthyl darf man nicht mi
sauren Aether in Berührung bringen, son
Flammen aus.

Setzt man überschüssiges Nitrit des Amyls mit Zinkäthyl in Wechselwirkung, so entweicht Stickoxyd und es hinterbleibt eine honigdicke Masse, die mit Wasser in Amylalkohol, Aethylalkohol, Aethylhydrür und wahrscheinlich Aethylamyläther zerfällt. Diese Reaction geht also nach Gleichung (II) vor sich.

$$2(C_{10}H_{11}NO_4) + (Zn(C_4H_5))_2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}ZnC_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2 + \left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right\}O_2}_{\text{Honigdicke Masse}} + 2NO_2.$$

$\left.\begin{matrix}H_5\\H_{11}\end{matrix}\right\}O_2$ giebt mit Wasser Zinkoxyd-

d Aethylwasserstoff. Der Aethyl-

:ine Entstehung der Einwirkung des

überschüssiges Zinkäthyl successiv

o bemerkt man kaum Gasentwicke-

uft auch hier die Reaction zunächst

r das freigewordene Stickoxyd wird

Zinkäthyl absorbirt und bildet damit

ppelverbindung:

$$H_5 + \underbrace{C_4H_5N_2ZnO_4}_{\text{Zinkdinitroäthylat}}.$$

e, welche bei diesen Versuchen nach

s hinterblieb, wurde beim Erkalten

Wasserzusatz Ströme von Gas. Nach

und Destilliren erhielt man Amyl-

Destillat; der Rückstand mit Kohlen-

hlensaures Zinkoxyd und ein sehr

welches mit Baryt zerlegt, ein un-

liches Barytsalz mit 43,6 p.C. Ba-

e Zusammensetzung mit der des di-

übereinstimmte, so wurde noch das

er Säure, das Kupferoxydsalz, darge-

n der That genau mit Frankland's

nen.

nig Aether mit dem Zinkäthyl, ehe

).

das Amylnitrit zugesetzt wird, so erhält man Triätl
und diese Reaction verläuft also nach Gleichung (III).

Wenn unverdünntes Zinkäthyl in Kohlensäure
salpetersaurem Amyl vermischt wird, so zeigt sich kei
wirkung, einen Moment an die Luft gebracht, explo
Mischung heftig und wenn bis 40° erwärmt, ebenfalls.

XLIX.

Ueber das Triamidophenol.

(Neue Untersuchung.)

Von

Carl Heintzel.

Nachdem ich bereits in der deutschen chemisch
schaft*) zu Berlin mitgetheilt habe, dass die Wiede
meiner Arbeit „über das Triamidophenol"**) le
Bestätigung der früher gemachten Beobachtungen g
liegt mir nur noch ob, die durch die neuen Analy
denen Zahlen und einige charakteristische, zur
nung der untersuchten Salze wichtige Eigenschaften

Die von Lautemann vorgeschriebenen Meng
phosphor, Wasser und Pikrinsäure behufs Reductio
ren sind sehr gut gewählt und geben regelmässig
Resultat. Sobald die heftige Einwirkung der A
über ist und die Flüssigkeit eine weingelbe Far
men hat, ist auch die Amidirung der Pikrinsä
Eine weitere Reduction derselben durch Erhit
destilliren der überschüssigen Jodwasserstoffsäure
statt. Um die Flüssigkeit von gebildetem am
phor zu befreien, ist es vortheilhaft, dieselbe d
langfaserigen Asbest in einem Wassertrichter
Aus dem Filtrat scheidet sich dann jodwasserst
amidophenol in weissen, glänzenden Nadeln au

---

*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft
Heft 10, S. 111.

**) Dies. Journ. 100, 193.

e überstehende Flüssigkeit abgegossen, wird das Salz mit
etherweingeist gewaschen und in heissem absoluten Alkohol
elöst. Die filtrirte Lösung, welche eine bräunliche Färbung
ngenommen hat, wird mit reiner Jodwasserstoffsäure ver-
etzt und unter den Luftpumpenexsiccator gebracht. Aus
ieser alkoholischen Lösung scheidet sich das jodwasserstoff-
aure Triamidophenol in grossen rhombischen Säulen mit ab-
estumpften Kanten aus. Man wäscht diese Krystalle schnell
nit Aether und bringt sie wieder in den Exsiccator. Trotz-
ationen möglichst schnell verfahren
gehalten wird, erhält man sehr selten
Gewöhnlich gewinnt man ein Pro-
itt eine gelbliche Färbung angenom-
2 p.C. Jod weniger enthält, als das
ste.

Proben zeigten je nach der geringeren
ung

,6 71,2 70,7 70,6

weisse, noch unzersetzte Salz den
72,8 p.C. hatte.

Luftpumpenexsiccator getrockneten
petersäure und salpetersaurem Silber
n Röhre auf 115° erhitzt:
r, entsprechend 0,1909 Grm. Jod =

Ber.	Gef.
72,84	72,86

s den Zahlen, welche ich bei der Ver-
stoffsauren Triamidophenols erhalten
hluss für die Zusammensetzung des
le, wie es bei Stickstoff und Jod ent-
ewöhnlich ist, zu viel Kohlenstoff ge-
enstoffgehalt des Triamidobenzol und
ur um ½ p.C. differirt, konnte das
der Formeln gedeutet werden.

nidophenolsalz, welches leicht von
lten werden kann und das am besten
it einer sauerstoffhaltigen oder sauer-

2) Nach dem Glühen mit Kalk und nachherigem Behan-
ln mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber gaben

0,1935 Grm. Substanz
0,3124 „ Chlorsilber,
0,0188 „ metallisches Silber,
entsprechend 43,12 p.C. Chlor.

Um die Natur dieses Salzes noch weiter zu studiren,
ibe ich dasselbe auch aus dem schwefelsauren Triamido-
ıenol dargestellt. Zu dem Ende löste ich das schwefelsaure
ılz, das ich aus der jodwasserstoffsauren Verbindung durch
ersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausfällen mit
bsolutem Alkohol erhalten hatte, in wenig Wasser, gab die
–5fache Menge Salzsäure zu und reinigte die alsbald abge-
chiedene Krystallmasse durch wiederholtes Abpressen und
Umkrystallisiren von Schwefelsäure.

3) Beim Verbrennen mit chromsaurem Blei gaben:

0,2410 Grm. Substanz
0,1110 „ Wasser = 5,11 H,
0,2581 „ Kohlensäure = 29,20 C.

4) Durch Glühen mit Kalk und nachheriges Behandeln
mit Salpetersäure und salpetersaurem Silber gaben:

0,1628 Grm. Substanz
0,2835 „ Chlorsilber = 43,06 Cl.

5) Nach der Dumas'schen Methode gaben 0,2756 Grm.
Substanz bei 16° C. und 760,9 Mm. Druck 39,3 C.C. Stick-
stoff = 16,61 p.C.

Nachdem ich mich durch diese Analysen nochmals über-
zeugt hatte, dass das untersuchte Salz wirklich ein sauer-
r, ein Triamidophenolsalz ist, versuchte
as Lautemann'sche Pikrammonium dar-
h mich ganz genau an seine Vorschriften
eendigung der stürmischen Reaction den
gebildeten Jodwasserstoffsäure im Kohlen-
llirte. Ich erhielt beim Erkalten der Lö-
n Körpers die bekannten weissen, rhom-
stellte aus denselben das salzsaure Salz
er Analyse desselben, dass ich es mit nichts
urem Triamidophenol zu thun hatte.

Das salzsaure Triamidophenol, $C_6H_2(HO)(NH_2)_3 \cdot (HCl)_3$

	verlangt	gefunden ist 1, 2.	3, 4, 5.	6.	1, 2, 3, v. Tippelskirch	
C	28,97	29,38	29,20	—	28,7	—
H	4,81	5,07	5,11	—	5,08	—
N	16,90	—	16,61	—	—	—
Cl	42,85	43,12	43,06	42,72	43,1	43,2
O	6,47	—	6,02	—	—	—
	100,00		100,00			

Von den übrigen Triamidophenolsalzen eignet sich keines sonders zur Untersuchung. Das, aus einer wässerigen Lö-ung von jodwasserstoffsaurem Triamidophenol auf Zusatz on verdünnter Schwefelsäure auskrystallisirende Salz, wel-hes von Lautemann schwefelsaures Pikrammonjoddioxyd genannt wurde, und auf dessen Untersuchung Gauhe grossen Werth legt, krystallisirt zwar sehr schön, verwittert aber schon im einfachen Schwefelsäureexsiccator. Lautemann fand übrigens in diesem Salz 2 Krystallwasser, während das-selbe nach Gauhe nur 1 Krystallwasser enthält.

Die schwefelsauren Triamidophenolverbindungen sind

Es existirt ein neutrales und ein

erhält man Gemische von beiden

wefelsaure Triamidophenol ist von

auch jetzt untersucht worden.

ınz wurden mit chlorsaurem Kali

rsetzt und gaben nach der Behand-

es Baryum, entsprechend 16,97 p.C.

tanz, auf dieselbe Weise behan-

es Baryum, entsprechend 16,77 p.C.

Gef.	
16,97	16,77

Herrn Dr. Gauhe in jüngster Zeit

er die Einwirkung der Jodwasser-

ıol, stehen in Widerspruch mit der

ausgesprochenen Theorie über die

Daraus geht hervor, dass die Schwefelquelle zu Oberdorf verhältnissmässig sehr reich an Schwefelwasserstoff ist und desshalb zu den stärkeren Hydrothionquellen Bayerns gezählt werden muss.

Indessen zeigte sich dieser hohe Gehalt in constanter Weise erst, als man das Wasser aus grösserer Tiefe der Brunnenstube schöpfte. Die oberen, zunächst mit der Luft in Berührung kommenden Schichten des Wassers zeigten aus leicht erklärbarer Ursache einen etwas geringeren und mehr schwankenden Gehalt an Schwefelwasserstoff.

Das Wasser hat eine Temperatur von + 8,5° R oder 10,6° C.

Das spec. Gew. desselben wurde bei + 15° R = 1,0011 gefunden.

Das nach München in wohlverschlossenen Flaschen gebrachte Wasser, welches nach sechsmonatlicher Aufbewahrung noch stark nach Schwefelwasserstoff roch und sich an der Luft wegen Ausscheidung von Schwefel trübte, verhielt sich gegen Reagentien wie folgt:

Geröthete Lakmustinctur wurde davon blau gefärbt, mithin ist das Wasser alkalisch.

Salpetersaures Silberoxyd bildete in dem Wasser sogleich eine braune Färbung, dann Trübung und endlich einen schwarzbraunen in Salpetersäure unlöslichen und auch in Ammoniak bis auf eine sehr geringe Menge Chlorsilber unlöslichen Niederschlag von Schwefelsilber. In dem vom Schwefelwasserstoff befreiten Wasser erzeugte Silberlösung eine weisse Opalisirung und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Schütteln einen sehr geringen Niederschlag von Chlorsilber.

Chlorbaryum bewirkte sogleich starke, in Salzsäure unlösliche Trübung nebst Niederschlag von schwefelsaurem Baryt.

Kalkwasser bildete beim Vermischen mit dem Wasser eine weisse, auf Zusatz von Salmiak wieder verschwindende Trübung. Nach und nach setzte sich dann an der Wand des verschlossenen Glases ein krystallinisches Pulver von kohlensaurem Kalke ab.

Daraus geht hervor, dass die Schwefelquelle zu Oberd
verhältnissmässig sehr reich an Schwefelwasserstoff ist u
desshalb zu den stärkeren Hydrothionquellen Bayerns gezä
werden muss.

Indessen zeigte sich dieser hohe Gehalt in constan
Weise erst, als man das Wasser aus grösserer Tiefe
Brunnenstube schöpfte. Die oberen, zunächst mit der Luf
Berührung kommenden Schichten des Wassers zeigten
leicht erklärbarer Ursache einen etwas geringeren und m
schwankenden Gehalt an Schwefelwasserstoff.

Das Wasser hat eine Temperatur von + 8,5° R.
10,6° C.

Das spec. Gew. desselben wurde bei + 15° R. = 1,
gefunden.

Das nach München in wohlverschlossenen Flaschen
brachte Wasser, welches nach sechsmonatlicher Aufbewah
noch stark nach Schwefelwasserstoff roch und sich a
Luft wegen Ausscheidung von Schwefel trübte, verhielt
gegen Reagentien wie folgt:

Geröthete Lakmustinctur wurde davon blau gefärbt, n
ist das Wasser alkalisch.

Salpetersaures Silberoxyd bildete in dem Wasser so
eine braune Färbung, dann Trübung und endlich
schwarzbraunen in Salpetersäure unlöslichen und a
Ammoniak bis auf eine sehr geringe Menge Chlorsilber
lichen Niederschlag von Schwefelsilber. In dem vom S
felwasserstoff befreiten Wasser erzeugte Silberlösung
weisse Opalisirung und nach dem Ansäuern mit Sa
säure und Schütteln einen sehr geringen Niederschl
Chlorsilber.

Chlorbaryum bewirkte sogleich starke, in Salzsäure
liche Trübung nebst Niederschlag von schwefelsauren
Kalkwasser bildete beim Vermischen mit dem
eine weisse, auf Zusatz von Salmiak wieder verschw
Trübung. Nach und nach setzte sich dann an der W
verschlossenen Glases ein krystallinisches Pulver von
saurem Kalke ab.

Ammoniak bewirkte eine weisse Trübung und hierauf nen flockigen Niederschlag, der sich nach Zusatz von Salak wieder auflöste (Magnesia).

Oxalsaures Ammoniak gab eine starke weisse Trübung und ederschlag von oxalsaurem Kalk. In dem mit Salmiak rmischten und von diesem Niederschlag abfiltrirten Wasser urde dann auf Zusatz von *phosphorsaurem Natron und Ammiak* noch eine weisse Trübung und später ein krystallischer Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia ervorgebracht.

Beim Verdampfen des Wassers schied sich zuerst kohlenaurer Kalk und etwas kohlensaure Magnesia aus. Der nach ollkommenem Verdampfen zurückgebliebene Rückstand war st ganz weiss und schwärzte sich auch bei stärkerem Eritzen kaum, woraus hervorgeht, dass das Wasser beinahe rei von organischen Stoffen ist.

100 C.C. Wasser hinterliessen im Mittel von zwei sehr
en Versuchen 0,1845 Grm. bei 180° C.
Rückstand. In einem Liter Wasser
rm. fixer Stoffe nach directer Bestim-
sind in einem Pfunde zu 16 Unzen
Grane fixer Bestandtheile, direct be-

Glühen betrug der Verdampfungsrück-
sser 0,1725 Grm.

hen und aus der näheren qualitativen
ungsrückstands geht hervor, dass in
e Stoffe enthalten sind:

en Stoffen:
off und *Kohlensäure.*

en:
nmoniak, Kalk und *Magnesia*, gebunden
, *Schwefelsäure* und *Kohlensäure;* ferner
en von *Lithion, Thonerde, Eisenoxyd, Sal-*
äure und *organischer Substanz.*

, ob das Wasser den Schwefelwasser-
stande oder theilweise auch chemisch

gebunden (als Sulfhydrat) enthalte, wurde durch eine
wisse Menge des Wassers bei Abschluss von Luft so la
gereinigtes Wasserstoffgas geleitet, bis kein Schwefelwas
stoffgas mehr entwich. Das so behandelte Wasser ze
sich vollkommen frei von gebundenem Schwefelwassers
und ebenfalls frei von einem unterschwefligsauren Sa
denn die hierauf durch salpetersaures Silberoxyd erze
schwache Trübung war weiss und in Ammoniak vollkom
löslich. Uebrigens wurde die Abwesenheit eines Sulfhyd
in diesem Wasser auch dadurch bewiesen, dass eine
lösung von Nitroprussidnatrium weder sogleich, noch
einiger Zeit eine blaue oder purpurrothe Färbung be
brachte.

Es musste also das im Wasser zuerst gebildete Schw
calcium durch die vorhandene freie Kohlensäure vollko
umgewandelt worden sein in freien Schwefelwasserstof
in kohlensauren Kalk. Das Schwefelcalcium seinerseit
steht hier offenbar durch die reducirende Wirkung in
wesung begriffener organischer Stoffe auf den Gyps (sch
sauren Kalk), von welchem oberhalb der Schwefelque
Lager vorkommt.

Die Menge der im Wasser aufgelösten freien und
nannten halbgebundenen Kohlensäure wurde nach v. Pe
kofer's genauer Methode bestimmt. In 100 C.C. V
fand man 0,01850 Grm. und bei einem zweiten Ve
0,1855 Grm. solcher Kohlensäure. Mithin enthält ei
0,18525 Grm. freier und halbgebundener Kohlensäur
nach dem Volumen, auf die Temperatur der Quelle be
97,62 C.C. beträgt.

Die quantitative Bestimmung der übrigen in w
Menge vorhandenen Bestandtheile des Wassers wur
falls mittelst als genau bewährter Methoden vorgeno

Die folgende Zusammenstellung enthält die i
Wasser vorhandenen Bestandtheile und deren Men
in Grammen auf ein Liter (= 1000 C.C.) und dann i
auf ein Pfund zu 16 Unzen (= 7680 Gran) berechn

Es sind enthalten:

.. *Gasförmige Bestandtheile:*

	In 1 Liter*)	In 1 Pfd. = 7680 Gran
Schwefelwasserstoff	0,02525 Grm. = 17,22 C.C.	0,19365 Gran = 0,551 C. Z.
Freie und halbgebundene Kohlensäure	0,18525 Grm. = 97,62 C.C.	1,42073 Gran = 3,12 C. Z.**)

3. *Fixe Bestandtheile:*

a) In wägbarer Menge:

. .	0,00132 Grm.	0,01012 Gran
. .	0,02240 "	0,17179 "
. .	0,01076 "	0,08252 "
. .	0,00371 "	0,02845 "
. .	0,22698 "	1,74077 "
. .	1,28216 "	9,83322 "
. .	0,22675 "	1,73901 "
. .	0,01195 "	0,09165 "
. .	0,00344 "	0,02638 "
›aren . .	1,78947 Grm.	13,72391 Gran

r nicht genau wägbarer Menge:

le,
yd,
›säure,
›rsäure,
›he Substanz.

.ng nach muss das Mineralwasser
en erdig-salinischen Schwefelwas-
Gehalt an Kalk- und Magnesia-

nz zwischen dem spec. Gew. des reinen
ıntersuchten Mineralwassers kann man,
u begehen, die in 1 Liter (= 1000 C.C.)
Bestandtheile auch für 1000 Grm. Was-

Zahlen für das Volumen des Schwefel-
Gases sind berechnet für die Quellen-
r 760 Mm. Barometerstand.

LI.

Ueber eine neue Beobachtung der Bildung von Schwefelarsenik in der Leiche einer mit arseniger Säure Vergifteten.

Von

Prof. Dr. Buchner.

(A. d. Sitzungsber. d. kön. bayr. Akad. d. Wissensch. in München

In der Sitzung vom 9. November v. Js. habe ich Classe einige Beobachtungen über die Umwandlung arsenigen Säure in gelbes Schwefelarsenik in faulen Eingeweiden mitgetheilt*). Gegenwärtig erlaube ich derselben einen weiteren Fall einer derartigen Bildung Schwefelarsenik zur Kenntniss zu bringen, welchen ich vor wenigen Wochen durch die chemische Untersuchun Eingeweide einer wieder ausgegrabenen weiblichen L kennen lernte. Diese neue Beobachtung überzeugte dass eine solche Bildung schon innerhalb der ersten W der Zersetzung der Leiche, also während des höchsten nissgrades stattfinden könne und dass es namentlich de Theil der arsenigen Säure, welcher im festen feink Zustande auf der Schleimhaut des Magens und Darm hängen bleibt, ist, der die Umwandlung in gelbes Sc arsenik in auffallender Weise zeigen kann.

Die mit einem um ungefähr 20 Jahre jüngeren in zweiter unfriedlicher Ehe lebende und circa 70 Ja kränkliche Häuslersfrau A. W. starb nach mehre Krankheit und wiederholtem heftigen Erbrechen am 2 des vorigen Jahres und wurde zwei Tage darauf standet beerdigt. Aber nach einigen Wochen ging d von einer Vergiftung der A. W. so laut, dass sich da veranlasst sah, eine Untersuchung der Sache ei Die Exhumation und Obduction der Leiche fand 17. October v. Js., mithin in der achten Woche nac erdigung. Der Sarg war im Allgemeinen unvers

*) S. Sitzungsber. 1867, 2, Heft 3, p. 395.

Stickstoffgehalt wurde in Salpetersäure
konnte ihn nachher durch Behandlung
Ammoniak gewinnen.

Um alle Fehlerquellen bei diesen V
geringen Mengen Substanz (1 bis höchst
geführt wurden, fern zu halten, musste
die grösste Vorsicht genommen werden,
destillirten Wasser als Verunreinigung a
wurde desshalb das zu verwendende Wa
50 C.C. Kalilösung (= 10 Grm. $\dot{K}\dot{H}$) des
Uebergegangene nicht mehr auf Ammoni
0,5 Grm. Permanganat, eine frisch geglü
pfeife (um das Stossen zu verhüten) und
Lösung der zu analysirenden Substanz ei
zugesetzt. Letztere befand sich zu 100
Wasser gelöst, konnte also durch weitere
theilt werden, dass man noch $^1/_{1000}$ Mgr
mochte.

Die Ermittelung des überdestillirten
wie schon früher angegeben, mit Nessle
führt, welchem, wenn die überaus gering
es erforderte, zur grösseren Empfindlichke
silberchlorid zugefügt wurde. Keine Bas
giebt damit die eigenthümlich braune Färl
sich einigermaassen darauf eingeübt hat,
in 100 C.C. Flüssigkeit $^5/_{1000}$ Mgrm. ab
den Unterschied zwischen $^{10}/_{100}$ und $^{20}/_{10}$
Meisten feststellen. Nimmt man weniger
so kann man auch $^1/_{1000}$ Mgrm. schätzen.
ler'sche Lösung der Vff. war so, dass 1 C
moniak enthielt.

Amylamin, Diamylamin und Piperidi
dünnter Lösung mit Nessler's Reagens
Niederschlag, Naphtalidin, Toluidin und
aber sie scheinen auf den Farbenton einig
und die Schärfe der Beobachtung zu beei

Fasst man unter den zu (III) gehöri
Harnstoff ins Auge, so scheint es aus sei

hydrür und wasserfreier Essigsäure und auf diese Art erh
er in der That einen mit dem Cumarin völlig identisc
Körper. Die Mischung beider Substanzen war von bedeut
der Wärmeentwickelung begleitet und als man nach einig
Kochen die Flüssigkeit in Wasser goss, sank ein Oel
Boden und essigsaures Natron löste sich auf. Diese Reac
veranschaulicht sich so

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta\Theta.H\\ \Theta_6H_4\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Natrium-salicylhydrür}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Essiganhydrid}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta\Theta.H\\ \Theta_6H_4\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Acetosalicylhydrür}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}Na\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{essigsaures Natron}}.$$

Das Oel wurde für sich destillirt und lieferte z
etwas Essiganhydrid, dann Salicylhydrür und zuletz
290° eine krystallinisch erstarrende Substanz, das gewün
Cumarin, $\Theta_9H_6\Theta_2$. Bei Vergleichung der Eigenschafte
letzteren mit dem aus Tonkabohnen dargestellten ergab
dass die Lehrbücher gewisse Charaktere des letzteren
richtig angeben, dass aber alle Eigenschaften mit den
künstlich dargestellten übereinstimmen. Der Schmelz
beider liegt bei 67 bis 67,5° C., der Siedepunkt bei 29
291° C. Es löst sich nicht leicht in kalter starker Kal
sondern langsam. Auch der Schmelzpunkt der Cumari
ist nicht richtig angegeben, er liegt nicht bei 190°, s
bei 207—208° C.

Auf analoge Weise wie das Cumarin gewann
noch zwei Homologe desselben, indem er nämlich das S
hydrürnatrium mit Buttersäure- und mit Valeriansä
hydrid behandelte.

Das Buttersäure-Cumarin, $\Theta_{11}H_{10}\Theta_2$, schmilzt be
71° C. und erstarrt zu schönen Krystallen, es desti
296—297° C. unter geringer Zersetzung, löst sich nu
in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aethe
Geruch ist nach Cumarin und frischem Honig. Mit
bildet es eine Verbindung, die durch Kochen in
stallisirbare Säure übergeht, wahrscheinlich die de
säure homologe. Mit schmelzendem Kalihydrat zer
Salicylsäure, Phenylhydrat und augenscheinlich B

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}CO\\C_6H_4\\H\end{matrix}\right\}O\\\left\{\begin{matrix}CO\\CH_3\end{matrix}\right\}\end{matrix}\right\} + 2H_2O = \left.\begin{matrix}H\\CO\\CH_3\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}H\\CO\\C_6H_4\\H\end{matrix}\right\} + H_2 \ldots$$

Der Vf. ist mit neuen Untersuchungen in diesem Gebie... beschäftigt, denn wenn die Homologen der Salicylsäure a... ähnliche Weise Verbindungen zweier Radicale, wie im Cuma... rin, geben, so ist die Anzahl solcher Cumarine voraussich... lich gross.

Die oben beschriebene Darstellung des Cumarins set... die Existenz des *Acetosalicylhydrürs* voraus, dessen Reind... stellung und Eigenschaften der Vf. in einem besonder... Artikel mittheilt (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 181). Er bereit... es durch Zusammengiessen von Essigsäureanhydrid mit d... in Aether suspendirten wasserfreien salicyligsauren Natr... Nach 24 Stunden wurde die ätherische Lösung vom ess... sauren Natron abfiltrirt und verdampft, wobei sie ein ... mählich erstarrendes Oel hinterliess. Die Krystallma... abgepresst und aus Alkohol krystallisirt, hatte die Zusamm... setzung $C_9H_8O_3$ d. h. des Acetosalicylhydrürs und ihre ... stehung erklärt sich wie oben angegeben.

Das Acetosalicylhydrür schmilzt bei 37° C., siede... etwa 253° C. und destillirt fast unzersetzt. Es löst sich ... leicht in Aether und Alkohol, woraus es in seidenglänzen... Nadeln anschiesst. Die Lösungen färben Eisenchlorid nic... purpur. Es ist ein Aldehyd und verbindet sich mit Alka... bisulfiten. Durch weingeistige Kalilösung wird es in essi... saures Kali und salicyligsaures Kali zerlegt

$$\left.\begin{matrix}CO.H\\C_6H_4\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O + 2\left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}O = \left.\begin{matrix}CO.H\\C_6H_4\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + H_2O$$

Durch siedendes Wasser zerfällt es in Essigsäure ... Salicylhydrür.

Da nach einer oben aufgestellten Gleichung das ... salicylhydrür durch Abgabe von Wasser in Cumarin ... geht, da aber das Acetosalicylhydrür, für sich erhitzt ... Wasser abgiebt, so musste in den früheren Versuchen d...

;

l_4 von einand
darauf hin d
as Isomere d
Chem. Soc. [
on Zinin W
t hatte.

ff und Chl
40° C., filtri
den Alko
320° C. üb
e gewasc
; einige T
te man al
etate ko
sigkeit
r beim
s Oel hint
7 und die
e schmol
säure mit
ange,
itzt g
leic
Alk
, sch
n K

C_1 H_1
entspri

.

ht iden
gegen
chmelz

wie ein Aldehyd, aber seine Ver-
en geht mit der reinen Substanz
schwieriger als mit der unreinen von statten. Von Brom und
Salpetersäure wird es heftig angegriffen.

ylsalicylsaures Natron mit Chlorbenzyl in
tunden bis 100°C. erhitzt wird, findet völlige
und man erhält auf ähnliche Art wie im
ein dickes Oel, welches eine Verbindung von
und Salicylsäure ist. Wenn dieses Oel mit
lilauge gekocht wird, bildet sich nach Ent-
ngeists ein teigiges oben aufschwimmendes
s durch Salzsäure zerlegt die *Benzylsalicyl-*
scheiden lässt und dieses erstarrt allmählich.
krystallisirt bildet die Säure kleine Tafeln,
hmelzen, sehr leicht in siedendem, leicht in
und in Kohlentetrachlorid, kaum in Wasser

ensetzung der Benzylsalicylsäure ist $C_{14}H_{12}O_3$
ung ist demnach so zu veranschaulichen

$$\left.\begin{matrix} \ldots \\ \ldots \end{matrix}\right\} O \quad \left.\begin{matrix} \ldots \\ \ldots \end{matrix}\right\} O + C_7H_7Cl = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ CO \end{matrix}\right\} O \quad \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\} O + NaCl$$

icylsaures ... tron — benzylsalicylsaures Methyl

$$\left.\begin{matrix} \ldots H_3 \\ \ldots O \end{matrix}\right\} O \quad \left.\begin{matrix} \ldots H_4 \\ \ldots H_7 \end{matrix}\right\} O + HKO = \left.\begin{matrix} K \\ CO \end{matrix}\right\} O \quad \left.\begin{matrix} C_6H_4 \\ C_7H_7 \end{matrix}\right\} O + \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\} O.$$

benzylsalicylsaures Kali

salicylsäure ist mit der Benzilsäure isomer,
h aber von dieser durch die Abwesenheit
actionen.

zen der Säure hat der Vf. folgende untersucht:
iaksalz ist zwar in Lösung beständig, aber
sondert sich die freie Säure aus.

lz, $C_{14}H_{11}AgO_3$, fällt als ein weisser nur
Niederschlag, der leicht etwas freie Benzyl-
niederreisst. Er schmilzt in Wasser.

Das *Bleisalz* fällt als weisser käseartiger Niederschla
Das *Quecksilbersalz* als weisser und das *Kupfersalz* a
apfelgrüner Niederschlag.

LV.

Zersetzungsproduct des Chloranils.

Darüber theilt Stenhouse das Resultat seiner neue
Versuche mit (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 141. April 1868).

Was zunächst die Darstellung dieses Körpers anla
so ist die von A. W. Hofmann eingeführte billigste und
queme Methode der Behandlung des Phenylalkohols mit ch
saurem Kali und Salzsäure wenig ausgiebig und liefert
Präparat, welches bis zu 50 p.C. beigemengtes Trichlorch
enthält. Man kann nun zwar letzteres durch heissen W
geist successiv ausziehen, verliert aber dabei an Chlora
Nach vielen Versuchen einer besseren Darstellungsweise
der Vf. dahin gekommen, zunächst Hofmann's Methode b
zubehalten, indem 3 Th. chlorsaures Kali in 70 Th. koch
dem Wasser gelöst mit 1 Th. Phenol und nachher mit 14
Salzsäure von 1,16 spec. Gew. in einer geräumigen Sch
ihrer heftigen Einwirkung überlassen werden, sodann
das Product derselben, welches aus einem rothen Oel, C
anil und Trichlorchinon besteht, der Einwirkung des C
jods zu unterwerfen. Dadurch erzielte der Vf. eine
grössere Ausbeute, weil das rothe Oel und Trichlorc
durch Chlorjod in Chloranil übergehen. Die Behandlun
schah in einer Flasche, die mit einem Zuleitungsroh
Chlor und einem Verdichtungsrohr versehen in einem Pa
bade stand. Die Mengenverhältnisse waren: gleiche
Wasser und rohes Chloranil und ½ Th. Jod; Da
Chloreinleitens etwa 12 Stunden.

Das so gewonnene Chloranil, dessen Ausbeute
des angewandten Phenols beträgt, ist noch nicht ga
sondern bräunlich gelb und wird nach vorgängiger
lung mit wenig Weingeist, zuletzt aus 20 Th. heisse
(durch Schwefelsäure gereinigtes) umkrystallisirt.

Wenn Trichlorhydrochinon mit starker Salpetersäure
handelt wird, bildet sich *Trichlorchinon* und diess scheint
beste Methode seiner Reindarstellung zu sein, da es von d
Chloranil schwer zu reinigen ist. Da aber die Salpetersä
weiterhin auch das Trichlorchinon, wenn auch nur langs
angreift, so ist es noch besser das Trichlorhydrochinon
heissem Wasser stark mit Schwefelsäure anzusäuern und e
Lösung von Kalibichromat hinzuzufügen, dann scheidet s
Trichlorchinon krystallisirt aus.

Erhitzt man Trichlorchinon mit Brom bis 120—130°
so bildet sich *Trichlorbromchinon*, $C_6Cl_3BrO_2$, welches
Wasser zu waschen und aus heissem Alkohol zu krystal
siren ist. Es bildet gelbe Tafeln.

Wird dieses mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor b
handelt, so erhält man *Trichlorbromhydrochinon*, $C_6Cl_3H_2BrO$
welches sehr leicht in Weingeist sich löst und daraus in lang
Prismen anschiesst. Durch Salpetersäure geht es in Tr
chlorbromchinon zurück.

Die Verarbeitung des Phenols in dieser Richtung wür
sich also am besten so gestalten:

1) Das Rohproduct von der Behandlung mit chlorsaur
Kali und Salzsäure wird mit wenig Weingeist wiederholt
ausgekocht. — Entfernung des rothen Oels.

2) Der Rückstand davon wird mit viel Weingeist
gekocht, heiss filtrirt, das Filtrat erkalten gelassen.
dem Filter bleibt fast reines Chloranil, im Filtrat sche
sich rohes Trichlorchinon aus.

3) Das rothe Oel und das fast reine Chloranil wer
durch Chlorjod in reines Chloranil übergeführt.

4) Das rohe Trichlorchinon wird in Trichlorhydrochino
durch Phosphor und Jodwasserstoff verwandelt, durch Subl
mation gereinigt und wenn erforderlich durch Kalibichrom
in reines Trichlorchinon zurückgeführt.

LVI.

'otizen.

1) Aethylen-Platinchlorür.

Die Zweifel über die wahre Zusammensetzung von Zeise's Elaylplatinchlorür hat Birnbaum sowohl durch Synthese der fraglichen Verbindung als auch durch Darstellung homologer Verbindungen beseitigt (Ann. d. Chem. u. Pharm. 145, 67). Wenn auch schon Griess und Martius die Zeise'sche Formel wahrscheinlich gemacht hatten, so fehlte doch noch der endgültige Beweis.

Wenn die salzsaure Auflösung von Platinchlorür mit Elaylgas einige Zeit geschüttelt wird, namentlich wenn sich
etwas höherem Druck befindet, so wird die
the Flüssigkeit braunroth, trübe und setzt ein
'er (Platin nebst etwas kohlenstoffreicher Sub-
abfiltrirte Lösung giebt bei Zusatz von festem
uerst die bekannten Krystalle von Kalium-
hierauf glänzende gelbe Krystalle mit allen
md der Zusammensetzung von Zeise's Kalium-
rür, $C_2H_4 . PtCl_2 . KCl + H_2O$ (Pt = 197,4).
len scheint keine analoge Verbindung zu liefern,
ielt der Vf. beim Kochen von Platinchlorid mit
nichts anderes als Platinchlorür, frei von orga-
ız.

'len dagegen, welches ebenfalls unter höherem
tinchlorür in Wechselwirkung gesetzt wurde,
Erscheinungen, wie Aethylengas, und bei Zu-
rkalium zur Lösung schliesslich gelbe tafel-
le von *Kaliumpropylenplatinchlorür*, $C_3H_6 . PtCl_2$.
e in Form und Verhalten durchaus der Aethy-
glichen.

cheint zwar direct sich mit Platinchlorür zu
r nur zu einer sehr unbeständigen Substanz.
te man durch Kochen von Amylalkohol mit
ie correspondirende Verbindung $C_5H_{10} . PtCl_2$.
gelben Blättchen gewinnen; dieselben sind

ungemein leicht in Wasser löslich und zersetzen sich
Kochen darin.

Wenn man sich die Entstehung jener Verbindung
Platinchlorid und dem betreffenden Alkohol etwa so
schaulicht: $2C_2H_6O + PtCl_4 = C_2H_4PtCl_2 + C_2H_4O$
$+ HCl$, dann muss bei der Reaction Aldehyd ers
Diess hat auch der Vf. namentlich bei dem Versuch
Amylalkohol bestimmt nachgewiesen.

Das schwarze Pulver, welches während der B
niederfällt, ist wahrscheinlich ein Zersetzungsprod
Aethylenverbindung und die darin enthaltene koh
reiche Materie mag aus dem Aethylen entstanden se
ches Wasserstoff an Chlor des Platinchlorürs abgab.

Versucht man durch Einleiten von Aethylen in
sung von Kaliumplatinchlorür die Zeise'sche Ve
darzustellen, so gelingt diess durchaus nicht und der
den Grund dafür darin, dass die im Platinchlorür
Chlor nicht völlig gesättigten Affinitäten des Platins
das Chlorkalium werden. [Wie aber, wenn sie zue
Aethylen ihre Sättigung finden, entsteht die Verbi
Chlorkalium?)

2) Ueber die isomeren Valeriansäuren.

Den Widerspruch zwischen Frankland's und
Angaben über die optische Activität oder Inactivit
wöhnlichen Valeriansäure hat A. Pedler durch
suche zu lösen unternommen (Journ. Chem. Soc.
Febr. 1868).

Der Vf. bereitete nach Pasteur's Vorgang zu
dem Fuselöl den amylschwefelsauren Baryt, krysta
mit Barythydrat alkalisch gehaltene Lösung nach
aus und trennte durch zahlreiche Operationen da
vom leichter löslichen Salz. Hierauf wurden aus
Barytsalzen mittelst Natroncarbonat die Natronsal
diesen durch kochende Schwefelsäure die beiden Am
bereitet.

Das schwerer lösliche Barytsalz gab einen A

ekannten erstickenden Geruch u
rrisirten Licht.
löslichen Barytsalz gewonnene A
unkt, einen dem vorigen ähnlich
artig und lenkte im 500Mm.-Ro
17° nach Links ab.
en durch Kalibichromat (2 Th.
efelsäure (3 Th.) oxydirt und die
kohol ohne, beim activen mit Ko
beiden Fällen wurde das nebenh
Amyloxyd wieder durch Natro
resultirende Alkohol von Neue

nsäuren, aus ihrem Natronsalz a
Eigenschaften:
Alkohol dargestellte 175° C. Sied
en bekannten Geruch und völlig

lkohol dargestellte 170° C. Sied
wie die vorige, aber ein Drehung

ff. für identisch mit Frankland
$\left\{ \begin{matrix} C(C_2H_7\beta)H_2 \\ COHO \end{matrix} \right.$ wegen ihres gleich

en Alkohol mit Schwefelsäure u
olzenen Röhren bei 100° behande
d Essigsäure, der inactive dageg
n kaum eine Spur Kohlensäure u

tz seine inactive Valeriansäure a
lalkohols bereitet zu haben, od
gehabt und bei der Digestion di
romsauren Mischung in Berührun
e Gehalt an activen zerstört wurd

3) Löslichkeit des Xanthins in verdünnter Salzsäu

Die noch von einigen Lehrbüchern angegebene lichkeit oder Schwerlöslichkeit des Xanthins in ver Salzsäure hat B. Jones (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 2 1868) durch wiederholte Versuche aufs Neue widerle löst sich in der That in verdünnter Salzsäure selbs Kälte leicht auf und giebt beim Verdampfen die sechs von ihm früher beschriebenen Krystalle.

Auch in verdünnter Schwefelsäure löste sich das und gab mikroskopische Büschel von Krystallnadeln.

Da der Vf. mit einem ihm überlieferten Harnste Versuche anstellte und er früher aus einem Urin ei saure Verbindung mit denselben Eigenschaften bel so versuchte er nun, wie er damals gethan (dies. Jo 189) das Xanthin des Harnsteins in gesundem Urin und hoffte dieselbe krystallinische Ausscheidung zu be In der That löste sich das Xanthin in heissem Urin, a Verdampfen zeigte sich kein krystallinischer Abs überhaupt gelang es ihm nicht, künstlich die Xan stalle, wie man sie im natürlichen Urin antrifft, zu g

Vielleicht hat man oft die Krystalle des Xan Harn angetroffen und sie auf Grund blosser mikrosk Untersuchung für Harnsäure gehalten. Namentlich im Urin von Kindern das Xanthin nicht selten zu schliesst der Vf. aus den drei Fällen von Lang Taylor (ein Knabe aus dem Punjab) und ihm sel Journ. 89, 189).

LVII.

ler Blätter der Rosskastanie.

›n

h Rochleder.

ɪsis. Akad. d. Wissensch. zu Wien.
1868.)

ɪer behandelten, ausgepressten
Veingeist einige Bestandtheile
ɪr wenig theils nichts in dem
vorfindet.

Decoct der Destillation unter-
rtgesetzt, bis die übergehende
so scheidet sich nach vierund-
einem kühlen Orte am Boden
e Masse von salbenartiger Con-
ɜrstehende, rothbraune Flüssig-
Die grüne Masse enthält nur
Fett, sie besteht hauptsächlich
ll grün gefärbt ist. Das Wachs
gt hat, vom Bienenwachs nicht
at schon vor langer Zeit diese
von Blättern anderer Pflanzen

Chlorophyll abgegossene Flüs-
ɜstillation unterworfen bis aller
kalten setzt sich ein Bodensatz
nach aus zwei Substanzen be-
d andere Bestandtheile in der
in dem wässerigen Decocte der
ɔmmene Erschöpfung derselben
ʒ mit Weingeist nicht stattfand.
von einander zu trennen, wurden
igsäure und Wasser zum Sieden
von dem Ungelösten durch ein
ı schieden sich einige klebende
ɜn. Die klare Flüssigkeit liess

le der Blätter der Rosskastanie

zimmtbraunen Niederschlag
ter gesammelt und mit Wass
r erhitzt wird diese brau
n einem schwarzbraunen Har
ist und sich zu einem rehfa
Zur weiteren Reinigung wurd
elöst und die concentrirte Lö
onlauge versetzt und geschüt
les Harzes setzt sich an de
zug und in der Flüssigkeit i
r Farbe ab. Die gelbgefärbt
ssen werden. Die Natronve
ser auf. Aus der rothbraun
z in gelatinösen Flocken v
s. Man wäscht diese anfan
emperatur, zuletzt mit heiss
nöse Beschaffenheit sich
it Wasser bemerkt man
ler zugleich an den von A
i eines flüchtigen Körper
ndem Wasser schnell bi

t Kali- oder Natron-Laug
ng, die sich an der Luft
in nichts von der Lösu
zlauge sich untersche ide
100° C. in einem Stro
rt. Wie die folgenden Z
n diesem Falle noch W
here Temperaturgrade

säure und 0,09 Wasser
1,48 p.C. Wasserstoff,
ie 60,11 Kohle und 4
welche die Zusammen
t, ist demnach $C_{52}H$
arzige Modification d
h aus dem Kastanie

serstoff und Sauerstoff in der

sem Falle ein sogenanntes Harz
scheidung von Wasser. Auch
s Harz enthalten.
che mit dem Harze gemengt er-
lgende Weise reinigen. Der in
r Essigsäure nicht gelöste, vom
and wurde mit heissem Essig-
ich beinahe alles, unter Zurück-
Flocken löste. Beim Erkalten
locken ab, die durch ein Filter
t mit Wasser gemischt, giebt
n Form von käsigen Flocken.
er gesammelt, mit Wasser ge-
mt, dem etwas Natronlauge zu-
s braune Natronverbindung des
gelbliche Filtrat mit Salzsäure
ebt einen Niederschlag, der auf
ht vom Filter genommen und
er Spuren von Chlorophyll aus-
amt. Nach dem Abgiessen des
se mit Natronlauge, welche sich
sse Natronverbindung ungelöst
lter gesammelt, in der kleinsten
gsäure gelöst und durch Zusatz
sung ausgefällt. Die sich aus-
eiss. Nach dem Waschen mit
Glocke über Schwefelsäure ge-
Volum bedeutend und trocken
licher, spröder, leicht zu weissem
heinender Klümpchen dar, die
von sich geben, welchen man
der Chinovasäure, dem Aesci-
en wahrnimmt. 0,2257 davon
nsäurestrom getrocknet 0,4927
ser, was auf 100 Th. berechnet,
ntspricht:

		Ber.	Gef.
C_{34}	204	59,30	59,54
H_{28}	28	8,14	8,37
O_{14}	112	32,56	32,09
	344	100,00	100,00

Der etwas zu hoch gefundene Kohlen- und Wass
halt stammt von einer Verunreinigung mit Telaescin
r ab, welches mit dieser Substanz homolog und v
s der Aescinsäure, dem Aphrodaescin und Argyraesc
men dargestellt wurde. Seine Zusammensetzung ent
r Formel $C_{36}H_{30}O_{14}$.

$$C_{34}H_{28}O_{14} + 2HO = C_{22}H_{18}O_4 + C_{12}H_{12}O_{12}.$$

Ich habe schon vor einiger Zeit nachgewiesen,
n Samen statt den Verbindungen des Aescigenin (C
weilen die entsprechenden Verbindungen von $C_{22}H_{18}$
mmen.

Wir sehen somit, dass in den Blättern das Mate
ldet wird, dessen Verbindungen wir in den Samen a
e Menge dieser Substanz in den Blättern ist
sserst gering und betrug circa 0,5 Grm. auf 12 Pfu
ättern.

In der Wurzel der *Tormentilla erecta* wurde im
ium des Prof. Hlasiwetz derselbe Gerbstoff nachg
ich in der Rosskastanie aufgefunden habe. In
ntilla ist er begleitet von Chinovasäure, die dar
ht, wie das Aescigenin in der Rosskastanie sich
let. Aescigenin, $C_{24}H_{20}O_4$, und Chinovasäure, C
en im nahen Zusammenhang, den festzustellen
Aufgabe gemacht habe.

LVIII.

Ueber *Aesculin* und *Aesculetin*.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

. 57. Bde. d. Sitzb. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. A

Wird Aesculetin in Wasser vertheilt mit Natri
behandelt, während ein rascher Strom von Koh

Ich habe keine Analyse des Hydraesculin gemacht
Zusammensetzung ergiebt sich aus der seiner Spaltu
ducte, auch ist es schwer, die letzte Spur von essig
Natron wegzunehmen, die der Körper bei der Fällu
schliesst.

So wie das Saligenin ohne Spaltung durch Oxyd
einen Körper übergeführt werden kann, der in Zuc
salicylige Säure zerlegbar ist, so lässt sich das Aesculi
nascirenden Wasserstoff in Hydraesculin umwandel
Spaltung, und dieses Hydraesculin zerfällt durch S
Zucker, der keine Veränderung erlitten hat und in
culetin.

Um das *Hydraesculetin* darzustellen, versetzt m
concentrirte wässerige Lösung des Hydraesculin
halben Volum starker Salzsäure und erwärmt das Ge
einer Schaale auf dem Wasserbade. Es beginnt sehr
Abscheidung von Krystallen des Hydraesculetin,
kommen weiss sind. Man lässt die Flüssigkeit
sammelt die Krystalle auf einem Filter, wäscht sie m
Wasser, in dem sie schwer löslich sind und trockne
Schwefelsäure.

Die Mutterlauge, welche von diesen Partien
wurde, giebt bei weiterem Erwärmen noch eine P
Hydraesculetin, die aber stets ein wenig gefärbt
Die salzsaure Mutterlauge, welche von den Krysta
trirt wurde, enthält neben Spuren von Kochsalz
Menge des Zuckers, welche neben Hydraesculeti
bildet hat.

Das Hydraesculetin scheint im wasserhaltigen
der Formel $C_{18}H_{16}O_{9}$ entsprechend zusammengeset
Die lufttrockene Substanz gab bei der Analyse Zahl
dieser Formel nahezu entsprechen und nur eine
Ueberschuss von Wasser ergaben. Trocknet ma
das Hydraesculetin, um diese geringe Wassermen
fernen, so geht mehr Wasser hinweg.

Bei 120° C. in einem Strom von Kohlensäu
netes Hydraesculetin gab folgende Zahlen:

0,164 lieferten 0,3508 Kohlensäure und 0,0635

entfernen lässt, gelingt erst bei einem
cher die Substanz beginnt sich bräunl
rsetzen. Das Aesculin giebt mit nascire
Verbindungen, das Aescorcin = C_7H_6O
tin $C_{18}H_{14}O_8$, wie das Chinon zwei Hy
lie in ihrer Zusammensetzung dieselbe
Man könnte das Aesculetin, $C_9H_6O_4$ als
loge Verbindung $C_7H_6O_2$ (Chinon = C_6H
2H durch 2(CHO) substituirt sind. Al
les Aescorcin und Hydraesculetin sprec
eziehung.

LIX.

Kapseln der Rosskastanienfrüchte.

Von

Dr. Friedrich Rochleder.

Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wi
Mai 1868.)

hon vor längerer Zeit erwähnt, dass die Ka
'rüchte von *Aesculus Hippocastanum* denselb
$_3H_{12}O_6$) enthalten, der sich auch in ande
nze vorfindet, dass in manchen Jahren, a
g selten, sich noch eine krystallisirte S
Capsulaescinsäure genannt habe. Sie u
ihrer Zusammensetzung, welche durch
$_8$ ausgedrückt wird, durch ein Plus von
ff von dem Gerbstoff der Kastanien, zeigt
der Gallussäure und ist höchst wahrsc
er dreifach acetylirten Gallussäure iso
Gallussäure mit Phloroglucin. Auss
apseln noch zwei Stoffe in ziemlicher
lie Rede sein soll.

die zerkleinerten Kapseln reifer Frü
circa 50 p.C. Alkoholgehalt) und v
zucker, so entsteht ein voluminös
sulaescinsäure, wenn solche im D

standen war und überhaupt nur Spuren eines Körpers geb
wurden, der alkalische Kupferoxydlösung in der Wärm
reduciren vermag.

Ich habe bei einer anderen Gelegenheit erwähnt, d
der Rinde der Rosskastanien ein Pectinkörper enthalte
der durch Behandlung mit Alkalihydrat in der Hitze Ame
säure, Oxalsäure und Protocatechusäure gab. Die Z
mensetzung dieses Pectinkörpers war folgende:

0,1942 bei 120° C. getrocknet in einem Strom von K
säure gaben 0,2896 Kohlensäure und 0,0851 W
oder in 100 Theilen:

C	40,67
H	4,87
O	54,46
	100,00

Die Beziehung des Pectinkörpers aus der Rinde u
Pectinkörpers aus den Kapseln lässt sich durch fo
Formeln anschaulich machen.

Pectinkörper der Kapseln.	Ber.	Gef.	*Pectinkörper der Rinde.*	Ber.	Gef.
C_{32}	41,65	41,57	C_{32}	40,85	40,67
H_{42}	4,56	4,79	H_{44}	4,68	4,87
O_{31}	53,79	53,64	O_{32}	54,47	54,46
	100,00	100,00		100,00	100,00

$$C_{32}H_{42}O_{31} + H_2O = C_{32}H_{44}O_{32}.$$

Beide Substanzen sind bei derselben Tempera
trocknet.

Fremy hat für diese Körper die Formeln:

$$C_{32}H_{46}O_{31} \text{ und } C_{32}H_{48}O_{32}$$

für die bei 140° C. getrocknete Substanz aufgestellt.

Die Differenz liegt lediglich im Wasserstoffgeha
Fremy um ein Geringeres höher gefunden hat als ich

Die von mir gefundenen Zahlen entsprechen ei
ganz genau den Formeln $C_{32}H_{46}O_{32}$ und $C_{32}H_{44}O_{31}$,
folgende Zusammenstellung zeigt:

	Ber.	Gef.		Ber.	Gef.
C_{32}	40,76	40,67	C_{32}	41,56	41,57
H_{46}	4,88	4,87	H_{44}	4,76	4,79
O_{32}	54,36	54,46	O_{31}	53,68	53,64
	100,00	100,00		100,00	100,00

zu Berlin“ veröffentlicht hat*). Herr Scheibler hat sich diese Mittheilung nach meinem geringen Dafürhalten das als zweifelhafte Verdienst erworben, in ein ohnehin d Capitel noch mehr Verwirrung hinein zu bringen, al schon daselbst vorfindet.

Scheibler findet, dass die Eigenschaften seiner pectinsäure mit denen übereinstimmen, welche Fre seiner Metapectinsäure beobachtet hat. Als neue Eigens giebt Scheibler an, dass die Metapectinsäure die Eb polarisirten Lichts stark nach links dreht, dass diese drehung durch Behandlung der Metapectinsäure mit Säuren in eine Rechtsdrehung verwandelt wird. Di pectinsäure Scheibler's wirkt nicht auf die Fehlin Flüssigkeit vor der Behandlung mit Säuren, reduci diese Flüssigkeit nach der Behandlung mit Säuren.

Fremy giebt ausdrücklich an, dass seine Met säure auf den polarisirten Lichtstrahl keine Einwirkun und alkalische Lösung von weinsaurem Kupferox Krümmelzucker reducire. Fremy hat seine Metapec auch durch Einwirkung starker Säuren auf Pectin Hitze dargestellt. Fremy's Metapectinsäure ist un hältnissen entstanden, unter denen sich die Metapec des Herrn Scheibler in Zucker und eine neue Säure

Wie also Herr Scheibler den Körper, den e Zuckerrüben auffand, Metapectinsäure nennen und Metapectinsäure von Fremy identificiren konnte, wohl einzusehen.

Aus dem Versuch, den ich weiter oben erwäh geht mit Bestimmtheit hervor, dass es Körper gieb ihrer Zusammensetzung und ihren Eigenschaften Pectinkörpern von Fremy so nahe übereinstimmen bei derlei Substanzen überhaupt verlangt werden k aber mit Säuren in der Wärme behandelt, weder ei pectinsäure liefern, die wie die Metapectinsäure Fre Fehling'sche Flüssigkeit reducirt, noch bei dieser lung Zucker geben, wie die Substanz des Herrn Sc aus Zuckerrüben.

*) Dies. Journ. 103, 458.

len Jahren in meinem Labora-
ln, der Borke, dem Holz und
ntersucht, die mit den Pectin-
e vollste Aehnlichkeit zeigten,
stoff und Wasserstoff bedeu-
n. Aus dem, was ich anzu-
ch, dass es einer umfassenden
er sogenannter Pectinkörper
flanzentheilen bedürfen wird,
ufschluss über die Natur und
geringem Erfolge studirten
el, das Herr Scheibler er-
r die Säure und den Zucker
Behandlung einer, der Meta-
n Substanz aus Zuckerrüben
wird weiter nichts sein, als
die zu der Untersuchung der
nüssen, ehe man zum Ziele

---

phloridzin.

Rochleder.

is. Akad. d. Wissensch. zu Wien.
8.)

s enthalten einen Stoff, den
in bezeichne, um durch den
mit dem Phloridzin, welches
d des Stammes in reichlicher
ng ist. In seinem Aeusseren
em Phloridzin bedeutend ab.
gen, silberglänzenden, dünnen
bei 105° C. zu schmelzen be-
sich leicht in Aetzammoniak
welche nach kurzem Stehen

n der Luft bräunlichviolett wird, und nachdem das Amm
iak an der Luft abgedunstet ist, zu einer Masse von Kr
tallen erstarrt, die in Wasser in der Kälte schwer lösli
nd farblos sind, durch Waschen mit wenig Wasser von d
räunlichvioletten Mutterlauge leicht getrennt werden könn
ch werde später auf diesen Körper zurückkommen, der vi
eicht unverändertes Isophloridzin ist.

Das Isophloridzin wird aus seiner wässerigen Lösu
urch Bleiessig gefällt. Diese Eigenschaft benutzt man,
asselbe aus dem Decoct der Apfelbaum-Blätter darzustell

Die wässerige Lösung des Isophloridzin, mit etwas Schw
elsäurehydrat versetzt und erwärmt, wird viel schneller
ie Lösung des Phloridzin zerlegt in Traubenzucker und
sophloretin, eine Substanz, welche mit Phloretin diese
usammensetzung gemein hat, sich aber schon durch
eichtlöslichkeit in Aether von demselben leicht un
cheiden lässt.

Wird das Isophloretin in concentrirteste Kalilauge
etragen und einige Minuten in dieser Lösung erhitzt, so w
s zerlegt in Phloroglucin und eine Säure, die ich *Isoph*
nsäure nennen will. Der Weg, diese beiden Substa
solirt zu erhalten, ist folgender.

Die erhitzte Masse, welche durch Behandeln des
hloretin mit Kalilauge erhalten wird, erstarrt krystallin
eim Erkalten, was man durch Eintauchen des Gefässes (w
ich die Masse befindet) in kaltes Wasser beschleunigt.
öst die erkaltete Masse in verdünnter Schwefelsäure auf
chüttelt die Lösung, welche blass röthlichgelblich gefärb
mit Aether.

Die Lösung, welche Phloroglucin und Isophloretin
nthält, wird im Wasserbade der Destillation unterwo
Der Rückstand der Destillation erstarrt krystallinisch.
öst ihn in möglichst wenig Wasser und versetzt die wäss
Lösung mit etwas Bleizuckerlösung, wodurch ein geri
Niederschlag von bräunlich violetter Farbe entsteht, der
kleine Menge einer harzigen Substanz enthält, welche
Nebenproduct sich ausser Phloroglucin und Isophloretin
gebildet hat. Durch Schwefelwasserstoff fällt man das

$C_7H_6O_3$ = Oxybenzoësäure,
$C_9H_{10}O_3$ = Isophloretinsäure.

Während in der Rinde des Stammes und der Wurzel
Apfelbaums in der Form von Phloridzin sich die mit der S
cylsäure homologe Phloretinsäure findet, haben wir in
Blättern in der Form von Isophloretin eine der Oxyben
säure homologe Säure.

Diese Umwandlung eines Körpers der Salicylreih
einen isomeren Körper der Benzoylreihe ist eine Functio
Blätter, die als eine Vorarbeit zur Bildung des Amyg
in dem Samen erscheint.

Die Analysen des Isophloridzin, des durch Säuren d
gebildeten Traubenzuckers und Isophloretins und des
Kali aus dem Isophloretin gebildeten Phloroglucins hi
zuführen, halte ich für überflüssig. Ich will hier nu
Analyse der Isophloretinsäure anführen.

0,1628 bei 105° C. in einem Strom von Kohlensäu
trocknete Isophloretinsäure gaben 0,3887 Kohle
und 0,091 Wasser.

		Ber.	Gef.
C_9	108	65,06	65,11
H_{10}	10	6,02	6,21
O_3	48	28,92	28,68
	166	100,00	100,00

Wird eine wässerige Lösung von Isophloretinsäu
kohlensaurem Baryt versetzt, gelinde erwärmt, der
schüssige kohlensaure Baryt durch ein Filter entfer
das Filtrat über Schwefelsäure im Vacuo eingedampft,
hält man kleine, undeutliche Krystalle des in Wass
leicht löslichen Barytsalzes der Isophloretinsäure.

Diese löst man in starkem Weingeist auf und üb
die Lösung der freiwilligen Verdunstung, wobei sich
wasserfreiem Alkohol fast unlösliche Barytsalz in glän
nadelförmigen Krystallen absetzt, die man mit wasse
Weingeist auf einem Filter abwäscht und im Vacu
Schwefelsäure trocknet.

Bei 100° C. verliert das so getrocknete Salz nicht
an Gewicht.

0,2043 Barytsalz gaben geglüht 0,0864 kohlensaure

oder 42,3 p.C. kohlensaures Salz. Die Formel $\Theta_9H_9Ba\Theta_3$ verlangt 42,2 p.C.

Dieses Barytsalz kann zweckmässig zur Darstellung von reiner Isophloretinsäure aus unreinem Isophloridzin benutzt werden, da durch Waschen des Barytsalzes mit wasserfreiem Alkohol oder Alkohol von 95 p.C. die rothfärbende Verunreinigung weggewaschen werden kann, während das Salz ungelöst bleibt.

Aus der Isophloretinsäure wird sich entweder das Substitutionsproduct $\Theta_9H_9Cl\Theta_3$ oder die Nitroverbindung $\Theta_9H_9(N\Theta_2)\Theta_3$ darstellen lassen, und durch geeignete Behandlung der einen oder der anderen Substanz wird es gelingen das Tyrosin $\Theta_9H_9(NH_2)\Theta_3$ künstlich darzustellen.

Ich bin noch mit den einschlägigen Versuchen beschäftigt.

LXI.

Beitrag zur Kenntniss der Gallen- und Harnpigmente.

Von

Dr. Max Jaffe,

...stenzarzt der medicinischen Klinik in Königsberg.

...kannten Farbenreaction, welche bei der Ein-
...er Salpetersäure auf Gallenpigmente entsteht,
...rakteristische Veränderungen des Spectrums.
...be der Lösung der blauen Modification sich
...nt ein breites dunkles Absorptionsband, wel-
... den Linien C und D, etwas näher bei D be-
... bis etwa zur Mitte des Raumes zwischen D
... . Bei der Verdünnung löst sich dieses Band
...h verwaschene Streifen (α und β) auf, welche
...chmalen, nahe bei D befindlichen helleren
... getrennt sind.
...ifen bleiben, im weiteren Verlauf der Reaction
... Intensität abnehmend, bis zum Eintritt der
...tion sichtbar. Fast gleichzeitig mit α und β,
...as später, tritt zwischen den Fraunhofer'-
... und F, fast genau durch die letztere Linie be-

grenzt, ein *dritter* Streifen (γ) auf, der in dem Maasse, erblassen, an Deutlichkeit zunimmt, gegen das Ende de tion seine grösste Intensität erlangt und bei fortge NO_5-Einwirkung ebenfalls verschwindet.

2) Städeler hat eine Methode angegeben, das b Gmelin'schen Reaction angeblich entstehende blaue Pi isolirt darzustellen, und die Vermuthung ausgesprochen dasselbe in Beziehung stehe zu dem Indigogehalt des

Da es mir nach der Städeler'schen Methode ni lungen ist, Untersuchungsmaterial in hinreichender Meng gewinnen, so bediente ich mich eines anderen zur Fixi jeder Farbe der Gmelin'schen Scala sehr geeigneten fahrens. Eine alkoholische Lösung von Biliverdin oder ammoniakalische mit Weingeist versetzte Bilirubinlösung mit concentrirter NO_5, der etwas rauchende NO_5 zugesetzt vorsichtig unter zeitweiligem Abstumpfen des Säureüb schusses mittelst Ammoniak so lange behandelt, bis die Fl sigkeit beinahe blau erscheint oder wenigstens eine Prob davon die Absorptionsstreifen α und β deutlich erkennen lässt Alsdann wird die Lösung mit Chloroform vermischt und mit destillirtem HO gefällt. Sämmtlicher Farbstoff geht auf diese Weise in die untere Chloroformschicht über, während di darüber stehende Flüssigkeit sofort klar und farblos sic abscheidet. Letztere wird schnell abgegossen, die Pigme lösung mehrmals mit destillirtem Wasser gewaschen, ausgeschiedenem Biliverdin abfiltrirt, bei gewöhnlicher Te peratur zur Trockne verdunstet und durch mehrmaliges lösen in Chloroform von geringen Spuren beigemischten gr Pigments befreit. — Die so erhaltene Substanz ist, wenn die letzte Spur anhaftender Säure entfernt hat, *nicht blau*, dern *dunkelviolett* gefärbt; sie ist in HO unlöslich, in Alk Aether und Chloroform dagegen leicht löslich mit violetter Farbe, welche aber bei Zusatz der *geringst* *irgend einer Säure* in ein prachtvolles *Blau* übergeh waschen der Säure mit HO ruft die ursprüngliche F wieder hervor, Zusatz von Alkalien verändert sie in Br Violett. Die *saure* Lösung erzeugt im Spectrum die bei Streifen α und β, ausserdem auch mehr oder minder deu

gegangen war — ein Beweis, dass der Harnfarbstoff k
leicht zerstörbarer Körper ist, wie man ihn sich gewöh
vorstellt.

LXII.

Ueber die Constitution der Glyoxylsäure.

Die Säure, welche Perkin und Duppa beim Zer
des bromglykolsauren Silberoxyds erhielten und für Gl
säure ansprachen (dies. Journ. **79**, 114), wurde spät
Debus allerdings für damit identisch erklärt, aber mi
anderen Formel belegt (dies. Journ. **97**, 440), nämli
derjenigen, welche Debus von Anfang an für diese Sä
genommen hat, $C_4H_2O_6$.

Die Vff. haben diesen Gegenstand von Neuem der
suchung unterzogen, indem sie nicht von ihrer frühe
sicht abzugehen vermochten, dass die Säure aus
bestehe, und das Resultat dieser neuen Experimente b
die frühere Annahme, giebt auch zugleich Aufkläru
den Grund der Differenz (Journ. Chem. Soc. [2] **6**, 1
1868).

Zunächst bemühten sich die Vff. die so schwie
darzustellende Bibromessigsäure zu erhalten, was s
Eintröpfeln von Alkohol in die auf 150° C. erhitzte ro
Zersetzung des überdestillirten Aethers mit hinrei
wässerigen Ammoniak und Umkrystallisiren des
acetamids erreichten. Hierbei bleibt Monobromace
Lösung. Das Bibromacetamid wurde mit viel Wa
Kalilauge bei niedriger Temperatur (mit Eiswasser u
geschüttelt, die Lösung vom unzersetzten Amid abfil
nach vorgängiger Neutralisirung mit Salpetersäur
Silbernitrat gefällt. Das gewaschene bibromessigsau
erhitzte man mit hinreichendem Wasser bis auf 100
kochte bis kein Bromsilber sich mehr abschied und e
in Lösung Bromglykolsäure. Diese wurde in ihr
verwandelt, welches man nachher mit Silbernitrat f
das ausgewaschene Silbersalz lieferte beim Kochen

die Identität derselben mit Gl
de letztere nach Debus aus A
alk- und Silbersalze dargestel
ler obigen Säure überein bis a
ilbersalzes, welche Debus' Säu
itere charakteristische Reactio
Verhalten des Anilinsalzes, we
r einen hell orangefarbenen Ni
en geben diese Reaction.

salzes gaben die Formel
I_3AgO_6.

Gef.				Mittel
2,32	11,73	—	—	11,97
2,18	1,78	—	—	1,86
—	—	54,38	54,15	54,28
—	—	—	—	31,89

eben die Unterlage für die Co

)ressigsaures Kali beim Erhitz
Glykolsäureanhydrid (Glykoli
$_4$ (Kekulé. Debus). Aehnli
es Silber, wenn es mit trockne
Rohr erhitzt wird. Es bildet si
r irgend etwas löst, noch sau
elches aus Bromsilber und Bron
er ist es unlöslich, durch Kal
glykolsaures Kali und gekocht
l glykolsaures Kali über. Die
der Glyoxylsäure. Wenn ab
ıächst ein Anhydrid liefert,
e Silber auch thun, d. h. es ze
nd $C_4H_2O_6$. Diese letztere Form
ureanhydrids. In der That b
s Vermuthung. Denn das bron
wie oben das Bibromacetat, e
r unlösliches Pulver, welches n
und Glykolat gab. Also entsta
erst in Folge der Hydrati

, welches Bromsilber und Glyoxyl

Debus das gelbe Pulver wirkliche
usammensetzung $C_4H_2O_6$, so müsste
yläther und Wasser liefern, C_4H_2O
$)O_6 + \dot{H}_2$ und da nach Berthelot
Vassers nie eine völlige Aetherifica
ie Flüssigkeit sauer reagiren müssen.
lsaures Silber einige Stunden mit was
Wasserbad erhitzt war, besass der
abfiltrirte Alkohol keine saure Reac
n Verdunsten im Vacuo ein dickes n
as sich in Wasser löste und sofort sa
ess augenscheinlich glyoxylsaurer Aeth
action gegen Kalkwasser übereinstimm
nach der Gleichung $C_4H_2O_6 + C_4H_6O_2$
og der sonstigen Aetherification der A

te man in bekannter Weise HO_2 durch
indem glyoxylsaurer Kalk mit Phosphor
urde. Man erhielt neben Oxybromid d
ere Substanz, die durch Alkohol und na
tz in ein schweres Oel mit den bekann
bromessigsauren Aethers überging. Di
mit Ammoniak in Bibromacetamid
mamalgam in essigsaures Natron u
es sich also, dass die neben Pho
angene Substanz Bibromacetylbromid
tsachen beweisen nicht nur den Zus
ylsäure mit der Essigsäure, sondern
rem Anhydrid und die Richtigkeit

$$\Theta\begin{cases}H\\H\Theta\\H\Theta\end{cases}$$. Ihre Entstehung aus dem

$C\Theta H\Theta$

, wenn sie direct stattfindet, kann
on Wasser eintreten.

eiteren Versuch constatirten die

uch andere bromglykolsaure Metallsalze sich in Bromid und
is Anhydrid zersetzen. So z. B. das trockne bis 130° C.
hitzte Natronsalz. Beim Behandeln mit kaltem Wasser
ing NaBr in Lösung und es hinterblieb ein weisses Pulver,
r eine saure Lösung mit allen
re gab.

XIII.

rivate des Thiosinnamins.

Von

. Maly in Olmütz.

ad. d. Wissensch. zu Wien. Apr. 1868.)

handlung.

sinnamin: Thiosinnamindijodür.

dlung*) habe ich gezeigt, dass
nem Molekül Brom addirt, und
erzeugt, worin die zwei Atome
küls eine verschiedenartige Stel-
das eine davon ohne Zerstörung
silber einwirkt, das andere nicht.
virkt das Jod. Eine alkoholische
urde mit Jodlösung versetzt, so
rat. Anfangs zeigt sich diese
inuten. Die eingedampfte Flüs-
stallisation eines Körpers, der
n einer Spur freien Jods getrennt
aus Alkohol gereinigt wurde.
schon nach dem Studium der
ı war, ein Additionsproduct von
ıen Jod, das *Thiosinnamindijodür:*

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ \Theta S \end{matrix}\right\} N$$

der

$$\left.\begin{matrix} \Theta_3H_5 . H \\ J \end{matrix}\right\} N . J.$$

Analyse.

0,606 Grm. schön krystallisirter Substanz gaben 0,7542 Gr
Jodsilber und 0,0080 Grm. metallisches Silber. Dal
für das gesammte Jod in 100 Th.:

Gef.	Für $C_4H_8N_2SJ_2$ ber.
68,77 p.C.	68,65 p.C.

Das Thiosinnamindijodür bildet spröde, glänzende,
farblose Krystallgruppen von hohem Eigengewicht. Es schm
nicht unverändert wie das Dibromür, sondern giebt auch
vorsichtig eingeleiteter Schmelzung eine dunkelbraune F
sigkeit von der Farbe einer sehr concentrirten Jodlös
Stärker erhitzt entweichen reichlich violette Dämpfe, sp
nach Allylverbindungen riechende Körper und es hinterb
etwas leicht verbrennliche aschefreie Kohle.

Die Substanz löst sich in Wasser und Alkohol, und
stallisirt namentlich gut aus letzterem. In Aether löst
sich nicht. Das Schmelzen beginnt bei 90°, aber dabei
auch schon die erwähnte Zersetzung ein; die vollstän
Verflüssigung zeigt sich erst bei höherer Temperatur.

Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen entwic
sich ein nebelbildendes Gas (Jodwasserstoff) und die Flüs
keit färbt sich violett. Concentrirte Salpetersäure wi
kräftig ein und scheidet Jod als schwarzes Pulver ab.

Die wässerige Lösung giebt mit Silbernitrat einen gelb
Niederschlag von Jodsilber, der nach einigem Stehen so g
wie alles Jod der Verbindung enthält; frisch gefälltes Chlo
silber wird unter der wässerigen Lösung des Thiosinnami
dijodürs gelb, wobei genau die Hälfte (1 Atom) Jod austr
und durch Chlor ersetzt wird.

Thiosinnaminjodochlorür, $C_4H_8N_2SJCl = \left.\begin{matrix} H_2 \\ CS \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} C_3H_5 . H \\ J \end{matrix}\right\} N .$

Das Dijodür wurde in Wasser gelöst, mit frisch gefäl
Chlorsilber digerirt und nach 24stündigem Stehen das
Jodsilber und noch unverändertem Chlorsilber getrennte
trat eingedampft. Der Rückstand, aus Alkohol umkrys

t, gab aus kleinen farblosen Krystallen bestehende Kry-
llgruppen.

Der Körper entspricht dem früher (l. c.) von mir be-
riebenen Thiosinnaminbromochlorür, ist in Wasser und Al-
hol löslich, schmilzt zu einer gelblichen Flüssigkeit und
rsetzt sich bei stärkerem Erhitzen ähnlich wie das Dijodür.

Thiosinnaminjodocyanür - Cyansilber. Digerirt man wäs-
riges Thiosinnamindijodür mit Cyansilber, so färbt sich
eses gelb und das klare Filtrat scheidet beim Abdunsten
n weissgelbes schweres Pulver aus, das ausser den Ele-
enten des Thiosinnamins auch Jod und Silber enthält. Ein-
al ausgeschieden, löst es sich weder in Wasser noch in
Alkohol, Aether oder Ammoniak.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Wärme
, Joddampf entwickelt. Trocken er-
und wächst schlangenartig zu einer
asse in die Höhe, ähnlich wie die
dungen.

.hrscheinlich ein Doppelcyanid von
mit dem überschüssig zugesetzten
t an Silber stimmt damit annähernd

wandtschaft des Thiosinnamins zu
fftyp wurde noch geprüft durch das
düren (und Chloriden) der Alkohol-

$$, \; C_6H_{13}N_2SJ = \left.\begin{matrix} H_2 \\ CS \end{matrix}\right\} N \;\; \left.\begin{matrix} C_3H_5 \,.\, H \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\} N \,.\, J.$$

ng von Thiosinnamin löst bei längerem
auf. Zur Darstellung werden je ein
und Jodäthyl in Alkohol gelöst und
m Abdunsten hingestellt. Nachdem
ehr concentrirt geworden ist und die
Syrups hat, schiessen grosse, farb-
gut ausgebildete Krystalle an, die
von der Mutterlauge befreit. Letztere

während ein Körper von der Formel $C_6H_8N_4S$ verlang

C_6 . . . 42,85
H_8 . . . 4,76
N_4 . . . 33,33

Es enthält aber $C_6H_8N_4S$ die Elemente von Thiosi
und 1 Mol. Cyan:

$$C_6H_8N_4S = C_4H_8N_2S \cdot 2CN$$

und die Substanz ist daher als *Thiosinnamindicyanür*
sprechen. Das freie Cyan giebt wie Jod oder Brom
faches Additionsproduct.

Das Thiosinnamindicyanür hat folgende Eigensch
In kochendem Alkohol ist es ziemlich löslich und s
sich zum grössten Theil beim Erkalten in Form der be
benen Blättchen ab. Von Wasser wird es nicht aufgenc
sehr wenig von Benzol oder Aether. Die alkoholische
ist gelb gefärbt und wirkt nicht auf Lakmus; mit Silb
digerirt bildet sie kein Cyansilber.

Ueber Schwefelsäure oder Chlorcalcium getrockn
liert die Substanz nichts bei 100° C., stärker erhitzt s
sie, zersetzt sich aber dabei zugleich unter Schwarzf
Ausstossung allylartig riechender Dämpfe und Absch
von schwerverbrennlicher aschefreier Kohle.

In Aetzkali tritt leicht Lösung ein und beim Er
Ammoniakentwickelung, unter Bildung einer kaum ge
aber schön hellgrün fluorescirenden Lösung.

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure au
Thiosinnamindicyanür:
Oxalylthiosinnamin = Oxalylsulfocarbonylallylhar

Das Dicyanür löst sich in verdünnter Schwef
namentlich beim Erwärmen leicht auf und aus der sc
nicht veränderten lichtgelben Flüssigkeit schiessen be
kalten lange, dünne, zu grossen Gruppen oder Büsche
einigte citronengelbe Nadeln an. Ist die Lösung
maassen concentrirt, so erstarrt sie beim Abkühlen
einem Brei solcher unregelmässig gelagerter Nadeln
Mutterlauge enthält ausser weiteren Mengen dieses Körp
beim Abdampfen noch auskrystallisirt, viel Ammonium

Die citronengelben Nadeln lassen sich aus warmem Was- leicht weiter umkrystallisiren und dadurch von Spuren hängenden Ammoniumsulfats befreien. Bei langsamem kühlen und grösserer Substanzmenge entstehen prachtvolle ystallisationen. Aus Alkohol krystallisirt giebt der Körper änzende citronengelbe Tafeln.

Analyse.

Die Substanz ist schwefel- und stickstoffhaltig.

l aus Wasser, einmal aus Alkohol
n 0,4650 Grm. Kohlensäure und

gaben, mit Natronkalk verbrannt,
tin hinterlassende Menge Platin-

sprechen folgende Procentzahlen:

	1.	2.
. .	42,13	—
. .	3,61	—
. .	—	16,15

g für einen Körper von der Formel
n:

f . . .	42,35 p.C.
f . . .	3,53 „
. . .	16,46 „

en diesem Körper noch Ammoniak
das sich als Sulfat in der Mutter-
t die Einwirkung der verdünnten
glatten Reaction:

$$\ldots l_2\Theta = \mathrm{C}_6\mathrm{H}_6\mathrm{N}_2\mathrm{S}\Theta_2 + \mathrm{S}(\mathrm{NH}_4)_2\Theta_4.$$

n Reactionen der organischen Cya-
echselwirkung der Elemente des
abspaltet, geben zur Bildung von
lie so vielmal Carbonyl eingetreten
anid waren. Auch obiger Körper

us Wasser sind viel schöner, aber die
ubstanz, die nur aus Wasser krystallisirt
im Mittel von zwei Verbrennungen um
er Wasserstoff aber gleich; zu 3,64 und

enthält, wenn man vom Zwischenproduct dem Dicyanür absieht, um die Elemente von 2CO mehr und H_2 weniger als das Thiosinnamin aber diese 2CO sind nicht als solche in den neuen Körper getreten, sondern unter Condensation zu Oxalyl, C_2O_2, wie diess aus den im Folgenden beschriebenen Zersetzungen zweifellos hervorgeht. Ich anticipire für den Körper vorläufig nur den ihm zukommenden Namen: *Oxalylthiosinnamin.*

Eigenschaften. Das Oxalylthiosinnamin löst sich mässig in kaltem, leicht in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Unter Wasser erhitzt, schmilzt es meist früher zu öligen Tropfen, die aufgerührt zerstäuben und sich dann bald lösen. Trocken im Glasröhrchen schmilzt es zwischen 89 und 90° C. zu einer hellgelben klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen sogleich zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt. Stärker erhitzt, sublimirt die grösste Menge unverändert und es bleibt nur eine Spur kohligen Rückstands. Am Platinblech rasch erhitzt giebt es mit Flamme verbrennende Zersetzungsproducte und lässt wenig leichter Kohle.

Unter dem Mikroskop scheinen die oft zolllangen, aber dünnen Nadeln ziemlich platt zu sein, enden meist in eine lange, langsam sich verjüngende Spitze; bisweilen erscheint das Ende gespalten.

Die wässerige Lösung reagirt deutlich sauer, wird von Chlorbaryum nicht im mindesten getrübt und giebt Niede schläge mit Silbersalz, Bleizuckerlösung, Baryumhydroxy und anderen, aber diese Fällungen verändern sich sofort sch unter der Flüssigkeit oder sind schon von vornherein Z setzungsproducte (s. unten).

Mit concentrirter Salpetersäure erwärmt, wird die ge Lösung des Oxalylthiosinnamins farblos und giebt intens Schwefelsäurereaction; mit Zink und verdünnter Schwe säure entfärbt sie sich ebenfalls und entwickelt lang Schwefelwasserstoff. Concentrirte Schwefelsäure löst Körper mit orangerother Farbe; Kalilauge bringt keine si liche Veränderung hervor.

Einwirkung von Baryumhydroxyd auf Oxalylthiosinnamin.

Es wurde erwähnt, dass das Oxalylthiosinnamin stark
Momente Niederschläge mit ver-
bt, die vielleicht Metallabkömm-
nins sind. Jedenfalls sind sie
g. Barytwasser giebt auch einen
schon vom ersten Momente an das
eaction, die besonders schön und

Lösung einer grösseren Menge
rde mit Baryumhydroxyd bis zur
on versetzt. Es bildete sich ein
eisser, erst flockiger, aber bald
ag, der mit luftfreiem Wasser ge-
trocknet wurde.

Eigenschaften. In einem Probe-
efelsäure übergossen und erwärmt,
mit blauer Flamme brannte; am
hitzt, lief wie eine graue Wolke
ig durch die Substanz, die dann
hlensäure entwickelte. Es sind
ennbare Eigenschaften. Die Ana-
rper reines Baryumoxalat war.

nalyse.

ben 0,3450 Grm. Baryumcarbonat.

Baryumoxalat verlangt:
56,4 p.C. Ba

t abfiltrirte farblose Flüssigkeit
ohlensäure das noch vorhandene
worden war, im Wasserbade ver-
heissem Alkohol umkrystallisirt.
man grosse farblose, bis auf den
de Prismen, die schon durch das
namin, welches der Verfasser so
, erkannt wurden. Der Schmelz-
ind die wieder erstarrte Substanz
emailartige Ansehen an.

$_6$. Ag)N_2, ver-

Oxalylthiosinn-
h eine typische
ativer Radicale
n, sich gegen
erhalb des ge-
Affinität zum
(schwefelfreien)

ich leicht eine
mhydroxyd er-
h einen grossen
innamin gesetzt
Schwefelsilber
lveriger Nieder-
Dieser Körper
, mit Schwefel-
e Eigenschaften

nothwendig die
wefelfreie Sub-

$_2 + C_2Ag_2O_4$.

sam verdunstet
ab, die von der
warmem Wasser
Alkohol löslich
n und Cahours,
nur der Auszug
eil., p. 564 vor)
zu haben.

oxyd und Silber-
(= Oxalylsulfo-
Einlagerung des

werk von J. Brown & Co.
ts auf dem Werk zu Crewe
rtgesetzt hatte.
überaus leuchtenden Spec-
unzweideutig die Natron-,
von einer grossen Anzahl
r setzte er unter diesen die
enstoff, Eisen, Wasserstoff
he Werth dieser Beobach-
den Punkt der Entkohlung
ctroskop genau feststellen
Flamme selbst, was bisher

Beobachtungen Folgendes
sen ist, nimmt man im Be-
um wahr; in 3—4 Minuten
dauert an, dann erscheinen
ieils fein und hell, theils
ist deutlich markirt durch
rzen und der meisten hellen
Spectrum durch die gänz-
rechbarsten Theil, es reicht
b hinaus. Jedes helle Band
hl feiner Linien zusammen-

varzen Linien mehrere Ab-
ar von vornherein wahr-
Eisens, der Kohle und des
n der Linien sind bis jetzt

so eingerichtet, dass er in
pectroskops die Bessemer-
Spectra willkührlicher Art
zu constatiren. So z. B.
enoxyd im Vacuo bei elek-
von überspringenden elek-
blen und Eisenpolen in Luft,
rstoff, ein Kohlenspectrum

(Knallgasgebläse aus Leuchtgas und Sauerstoff), endlic
Solarspectrum.

In allen diesen Versuchen wurden nur wenige C
denzen beobachtet mit dem Bessemerspectrum. Die
Natron- und Lithionlinien waren stets deutlich da, a
feine Eisenlinien und das rothe Band des Wasserst
schien als schwarzes.

Wenn die fertige Portion Bessemereisen abgelass
dann eine gewisse Menge Spiegeleisen hinzufliessen g
wird, erhebt sich eine mächtige Flamme, welche zw
weilen das gewöhnliche Spectrum der Bessemerf
meistens aber ein ganz anderes giebt. Es ähnelt dies
gewöhnlichen Kohlenspectrum, ist aber von ihm doch w
lich verschieden. Denn das Kohlenspectrum hat die st
Linien im wenigst brechbaren Theil, das Spectrum des S
eisens umgekehrt.

Vergleicht man die Zeichnung des Spectrums der S
eisenflamme mit der Bessemerflamme, so enthalten sie
That dieselben Linien, aber beide sehen ganz verschied
weil die relative Helligkeit der Linien ganz verschie

Der Vf. schliesst: es ist kein Zweifel, dass die
sächlichsten Linien des Bessemer-Spectrums dem Koh
in einer oder der anderen Form angehören, wahrsch
dem glühenden Kohlengas. Versuche haben schon
dass 2 ganz verschiedene Spectra des glühenden Kohl
existiren, deren jedes beträchtlicher Modificationen i
auf Entstehung neuer Linien fähig ist, je nachdem
rungen in der Temperatur oder in der Art der Erzeug
Spectrums vorgenommen werden. Möglicherweise
Bessemerspectrum ein drittes Kohlenstoffspectrum,
anderen Umständen als die gewöhnlichen Kohlenspec
zeugt, und die intensiv schwarzen Bänder kommen v
auf Rechnung des Contrastes des grossen Glanzes de
Linien und sind keine Absorptionsbänder.

date.

;dies. Journ.
von seinen
h. d. scienc.
as Atomge-

laq. Beim
iger Molyb-
sch erstarrt
m Erkalten
rismen aus,
ensäurever-
nes Natron-
gaben obige
sert waren.
telten 0,154

übereinstim-
at, 3(Li_2O.
n Krystallen

equivalenten
irt, soll nach
$_2 + H_2O$ be-
irten Lösung
Salz, 3Na_2O.
les Salz. Es
des zweifach

Beschreibung

Struve's An-
sichtige Pris-

Verdunstung

überlässt, so entsteht auf den Gefässrändern eine Efflor
in der Flüssigkeit aber setzen sich Nadeln ab, die an d
matt werden. Sie hatten mehr Wasser, nahezu mit
$Mo\Theta_3 + 7aq.$ übereinstimmend.

Fluoxymolybdate. Bekanntlich erhielt Berzelius m
dieser Verbindungen durch Auflösen molybdänsaurer S
Flusssäure. Ihre Krystallform lehrte den Isomorphism
selben mit den Fluostannaten, Fluotitanaten und Flu
naten der entsprechenden Basen kennen.

Es giebt ausser den neutralen auch saure Verbin
dieser Art und diese sind verwitternd, während erste
beständig sind.

Neutrales Kalium-Molybdänoxyfluorür, $K_2Mo\Theta_2F_4$
gleicht dem entsprechenden Fluoxyniobat, Fluoxywol
und Fluotitanat. Es bildet kleine durchsichtige sch
Tafeln des zwei- und eingliedrigen Systems, welch
100° ihr Wasser verlieren und grau werden, in der Ro
schmelzen und dabei allmählich sich ganz in molybdä
Kali umwandeln. Dieses Verhalten benutzte der
quantitativen Analyse.

Löst man diess neutrale Salz oder besser eines de
Kalimolybdate in Flusssäure auf und dampft ein, so s
sich durchsichtige seideglänzende Prismen einer *sau*
bindung, $K_2Mo\Theta_2F_4 + Mo\Theta_2F_2 + 2H_2\Theta$, aus. Diese
tern langsam und verhalten sich in der Rothgluth glei
neutralen Salz.

Natrium-Molybdänoxyfluorür, $Na_2Mo\Theta_2F_4 + \frac{1}{2}aq.$
krystallinische Krusten, merklich löslicher als das e
chende Kaliumsalz, sonst im Verhalten in Glühhitze
ähnlich.

Rubidium-Molybdänoxyfluorür, $Rb_2Mo_2\Theta_4F_6 + 2H_2\Theta$
in seideglänzenden Nadeln aus dem oben beschriebene
diummolybdat bereitet. Die Krystalle schmelzen u
lieren beim Glühen alles Fluor, aber auch die Hä
Molybdäns als Fluorür, denn der Rückstand besteht a
tralem Rubidiummolybdat.

Das *Ammonium-Molybdänoxyfluorür*, $(NH_4)_2Mo\Theta_2F$
ist viel löslicher als das Kaliumsalz und krystall

isomorph, schiesst in langen, wenig glänzenden, dunkelrothen, unschmelzbaren und sehr leicht löslichen Prismen an. Auch sie zersetzen sich beim Glühen, unter Beibehaltung der Form, indem Kobaltoxyduloxyd bleibt. Sie sind positiv doppelt brechend.

Das isomorphe *Nickelsalz* bildet kleine grüne Krystalle.

Auch die Mangan-, Kupfer- und Kupfer-Ammonium-Verbindungen hat der Vf. in Krystallen gewonnen.

LXVI.

Ueber metallisches Niobium und Tantal.

Nachdem die Untersuchungen der Fluoniobate und Fluotantalate eine von der bisherigen Annahme ganz abweichende Zusammensetzung der Niob- und Tantalsäure ausser Zweifel gesetzt hatten, war es natürlich zu wissen wünschenswerth, ob die betreffenden Metalle bei ihrer Oxydation die von der neuen Formel geforderte Zunahme an Sauerstoff aufweisen würden, dann wäre eigentlich erst direct der Beweis für die aus anderen Versuchen erschlossene procentige Zusammensetzung der beiden Säuren geliefert worden.

Marignac unternahm es daher, die dahin zielenden Versuche anzustellen und benutzte zur Darstellung der Metalle ganz sauerstofffreie Verbindungen, nämlich die Doppelfluoride des Kaliums, um der Entstehung des in Rose's Reductionsversuchen wahrscheinlich untergelaufenen Nioboxyduls zu entgehen (Archiv. des scienc. Fevr. 1868).

Die Reduction der Metalle gelingt am sichersten, wenn man Kaliumniobfluorid mit gleichem Gewicht saurem Fluorkalium zusammenschmilzt, das Gemisch pulvert und mit [illegible] seines Gewichts fein zerschnittenen Natriums in schmiedeeisernen Tiegeln so lange unter einer Decke von Kochsalz schmilzt, bis die Natriumflamme nicht mehr sichtbar ist. Den Tiegelinhalt behandelt man mit kaltem oder heissem Wasser mehrere Tage lang und wenn keine Decantation wegen der bleibenden Suspendirung des feinen schwarzen Pulvers mehr

ausführbar ist, mit flusssäurehaltigem Wasser. Nur auf diese Art ist es möglich, das abgeschiedene Metall von gleichzeitig gebildeter Niobsäure nahezu zu befreien, freilich nur unter Aufopferung eines beträchtlichen Theils des Metalls, den die Flusssäure mit in Lösung führt.

Die Eigenschaften eines so gereinigten, nachher auf dem Filter ausgewaschenen Products sind folgende: ein dunkelschwarzes (wenn in mässig hoher Temperatur), ein grauschwarzes Pulver (wenn in sehr hoher Temperatur die Reduction stattfand) von 6—6,6 spec. Gew., unangreifbar von verdünnten Säuren (HCl, $\ddot{N}$ und $\ddot{S}$), ziemlich leicht oxydabel durch kochende concentrirte Schwefelsäure und schmelzendes Kalibisulfat, eben so leicht durch Flusssäure, kalt und concentrirt oder verdünnt und kochend. Auch kochende Kalilauge greift es an. Es ist luftbeständig und wird nur selten
sist erst gegen die Rothgluth zu unter Er-

r Weise stimmen alle diese Eigenschaften
se's Product überein, aber der Unterschied
quantitativen Seite. Rose's Präparat ver-
ien sein Gewicht um 21—22 p.C., das des
.C. Und diese Zahl entspricht noch nicht
chen Aufnahme an Sauerstoff zu Niobsäure,
42,5 p.C. betragen sollte. Die Abweichung
iegt in der noch anhaftenden Unreinigkeit
Indem nämlich das Product der Zersetzung
wandelt sich der mit dem Natrium in Ver-
Theil des Niobs in ein *Hydrür* um. Man
dass im Beginn des Glühens eine bläuliche
n Metall entlang läuft und dass sich dabei
ge Wasser bildet. Directe Versuche lieferten
Die Zusammensetzung NbH würde 1,06 p.C.
der Umwandlung in Niobsäure ihr Gewicht
iren.

Rothgluth veränderte diess Niobhydrür, im
geglüht, sein Gewicht so wenig wie seine
n Windofen bei sehr hoher Temperatur
men, vermehrte sein spec. Gew. von 6,15

auf 7,37 und wurde ein wenig mehr grau, aber es hatte sich auch ein wenig oxydirt, da wahrscheinlich der Wasserstoff nicht ganz luftfrei war.

Man ersieht aus Allem diesen, dass die Zusammensetzung der Niobsäure jedenfalls nicht nach H. Rose's Daten angenommen werden darf, sondern dass das Metall ganz nahe mit den Zahlen, welchen die Formel $NbΘ_5$ erfordert, übereinstimmend den Sauerstoff aufnimmt.

Andere Methoden der Reduction des Kaliumfluoniobats führten zu keinem reinern und zu Zeiten zu gar keinem Nioh. Magnesium zersetzt das Doppelfluorid unter Explosion, Zink gar nicht und mit Zusatz von Natrium sehr ungünstig, Eisen sehr unvollständig und Aluminium liefert damit eine bestimmte Verbindung, die man durch Erhitzen von 1 Th. des Fluorids mit $1\frac{1}{2}$ Aluminfeile in einem Kohlentiegel bei Eisenschmelzhitze gewinnt.

Niobaluminium, durch kalte Salzsäure gereinigt, bildet ein krystallinisches, eisen-platingraues glänzendes Pulver von 4,45—4,52 spec. Gew., welches sich nur langsam und unvollkommen beim Glühen oxydirt, von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure nicht angegriffen wird, in kochender Salzsäure oder Schwefelsäure sich langsam zersetzt und sehr leicht in Flusssäure mit brauner Farbe sich löst. Am besten zerlegt man die Verbindung durch Schmelzen mit viel Kalibisulfat und so gab sie Zahlen, die mit der Formel $NbAl_3$ nahe übereinstimmen und aus denen zugleich erhellt, dass Niobmetall bei seiner Umwandlung in Säure 42,5 p.C. Sauerstoff aufnimmt.

Es wurden erhalten:

aus 0,549 Legirung:
- 0,413 $NbΘ_5$ = 0,2897 Nb, d. h. 100 Nb nehmen auf 42,7 Θ (abgerechnet das Silicium),
- 0,007 $SiΘ_2$ = 0,0032 Si,
- 0,481 $AlΘ_3$ = 0,2564 Al;

aus 0,726 Legirung:
- 0,553 $NbΘ_5$ = 0,3879 Nb, d. h. 100 Nb nehmen auf 41,9 Θ,
- 0,008 $SiΘ_2$,
- 0,624 $AlΘ_3$ = 0,3326 Al.

n und ver-
eisengraues
chaften und

die Eigen-
so scheinen
nd dennoch
drei durch-
licium vier-
g. Daraus
beliebte An-
nem durch-

en und eine
herigen An-
ndungen zu
d. Roy. Soc.

t und Pyro-
setzung der
müssen und
, dass beim
nsäure stets
öhnlich die
den pflegen.
ch, dass er
dass er die
Salze gleich
zweibasige
Oxydations-
Weise con-

Neues Atomgewicht des Vanadin
Atom

Vanadinmonoxyd, $V\Theta$
Vanadinsesquioxyd, $V_2\Theta_3$ 1
Vanadinbioxyd, $V\Theta_2$
Vanadinsäure, $V_2\Theta_5$ 1

ı gesellen sich von dem Vf. neu
ıt

ıadinoxychlorid, $V\Theta Cl_3$ (Vanadin
Vanadyl
" $V\Theta Cl_2$ (Vanadin
Vanadyl
" $V\Theta Cl$ (Vanadin
Vanadyl
" $V_2\Theta_2Cl$ Divana

vanadinsauren Salze zerfallen in
.le, $R_3V\Theta_4$; 2) Bivanadate, 2(RV
$R_4V_2\Theta_7 + 3V_2\Theta_5$; 3) Metavanad

Gründe für diese Annahmen liegen
Grundlagen, auf denen Berzelius
ıdinsäure feststellte, bestanden in
rstoffverlustes bei der Reduction
l in der Bestimmung der Menge
es Suboxyds in Chlor hinterbleibt,
ıberdestillirt. Die letztere Reacti
Atomgewichten so aus: $3\dot{V} + 6C$
er Calcul ist aber darin falsch,
nde nicht Chlorid, sondern ein O
llt die Richtigkeit des Atomgewi
us für Metall annahm, war noch
in dem Verhältniss von 51,2 Th. V
f und diese Verbindung nennt der
l Peligot's Uranyl.

Sache steht gegenwärtig nun so
rch Wasserstoff partiell reducirt w
ı aus dem Sesquioxyd und wenn
rhaltenen Zahlen für die angewa
erhaltene Menge Sesquioxyd be

Das *Vanadinsesquioxyd*, $V_2\Theta_3$, ist das schwarze Pulver, welches beim Rothglühen der Vanadinsäure im Wasserstoff entsteht und von Berzelius Suboxyd genannt wurde. Noch heiss an die Luft gebracht, verglimmt es zu Säure, bei mittlerer Temperatur nimmt es langsam Sauerstoff auf und wird zu Bioxyd. Für sich ist es in Säuren unlöslich, aber es geht in Lösung, wenn es sich durch Einwirkung von Magnesium auf schwefelsaure Vanadinsäure bildet. Die Farbe der Lösung ist grün. 100 Th. Vanadinsäure verlieren dabei 17,7 Sauerstoff (berechnet 17,5). Die Lösung des Sesquioxyds entsteht auch, wenn das lavendelfarbige Monoxyd eine theilweise Oxydation erleidet. — Durch Chlor zersetzt sich das Sesquioxyd so: $3(V_2\Theta_3) + 6Cl_2 = V_2\Theta_5 + 4(V\Theta Cl_3)$.

Das *Vanadinbioxyd*, $V\Theta_2$, ist das von Berzelius Vanadinoxyd genannte. Man erhält es in blauen schimmernden Krystallen, wenn das Sesquioxyd Sauerstoff absorbirt. In Lösungen führt es die hellblaue Farbe und entsteht, wenn man schwache Reductionsmittel, wie schweflige Säure, Oxalsäure, Schwefelwasserstoff etc. auf Vanadinsäure wirken lässt. Man erhält es auch, wenn Luft durch die Lösung des Monoxyds geleitet wird, bis eine dauernd blaue Farbe eingetreten. Die Vanadinsäure verlor, als sie in diess Oxyd überging, 9,03 p.C. (die Rechnung verlangt 8,75). [Ebenfalls im Widerspruch mit Czudnowitz a. a. O. p. 39. D. Red.]

Die *Vanadinsäure* ist in ihren Eigenschaften hinlänglich bekannt. Ihre Salze sind die oben erwähnten. Am gewöhnlichsten kommen die Metavanadinate vor, z. B. Ammoniaksalz, $NH_4V\Theta_3$, Barytsalz, $BaV_2\Theta_6$ (Ba = 137). Die Bivanadate sind wasserfreie Salze, das Hauer'sche Natronsalz = $2(NaV\Theta_3) + V_2\Theta_5$. Darüber wird der Vf. später mehr mittheilen.

Von den *Oxychloriden* des Vanadins hat der Vf. 4 Verbindungen beschrieben. Das reine Chlorid, V_2Cl_5, scheint noch nicht aufgefunden zu sein.

Das *Oxytrichlorid*, $V\Theta Cl_3$, ist eine citronengelbe Flüssigkeit, nach Berzelius' Verfahren bereitet, welche mit Wasserstoff über rothglühende Kohle geleitet Kohlenoxydgas, mit Magnesium Magnesia, mit Natriumamalgam Natron und end

enden Rohr Vanadinsesqui-
t 1,841 bei 14,5°, Dampf-
° unter 767 Mm. B.

ew.	Ber.
2	29,55
,11	61,24
	9,21

ist ein hellgrünes Krystall-
durch Zink bei 400° in zu-
let. Spec. Gew. = 2,88.
dennoch nach langer Zeit
Säuren.

Ber.
37,13
51,27
11,60

ist ein braunes leichtes Pul-
öslich in Säuren. Es bildet
sserstoffs auf Vanadoxytri-
setzung

Ber.
49,96
34,45
15,59

$_2\Theta_2$Cl, welches unter den-
ge entsteht, trennt man von
ist ein schweres glänzendes
Zusammensetzung

Ber.
60,37
18,82
20,81

aues luftbeständiges Pulver,
mmoniumoxychlorids (?) in
h. — Eine andere Verbin-
laub als schwarzes Pulver.
sind ein weiteres Zeugniss
mgewichts und werden den

Ausgangspunkt zu bilden haben für
schaften des Metalls und seiner Halog

Das Material zu seinen Versuch
einer grossen Quantität eines Kalkni
Verarbeitung von einem armen Kob
grube in Cheshire erhalten war. Der
Vanadin und hauptsächlich Arsen, Eise
felsäure und Phosphorsäure. Nach
darauffolgendes Rösten und Schmelz
sich mit Wasser eine Lösung, die m
eine reiche Fällung und eine blaue Lös
Ammoniak neutralisirt, gab einen Nie
oxyd, der mit Salpetersäure oxydirt, m
moniak behandelt und in krystallisirte
moniak übergeführt wurde. Dieses kr
röstete es, löste es wieder in Ammoniak u
Besonders schwierig ist die Abscheidung
welche in geringster Menge die Reductio
serstoff verhindert.

Das Vanadin findet sich in den Ku
unteren Keupersandsteins bei Alderley
St. Andrews in Cheshire.

LXVIII.

Ueber die Zusammensetzung der üb

Von

Rammelsberg.

(Fortsetzung und Ergänzung der frühere
Dies. Journ. 108, 278.)

(Monatsber. d. kön. preuss. Akad. d. Wissensch.

Ueberjodsaures Ammoniak. Auch hier
Aus einer freie Ueberjodsäure enthaltend
stallisirt das *normale* Salz $AmJO_4$ in sch
Combinationen zweier Quadratoktaëder, v
mit dem Natron- und dem orangerothen Si
der erste Fall, wo ein Ammoniaksalz r

sondern mit dem Natronsalze isomorph
lich, wasserfrei und reagirt sauer. Ist
schuss vorhanden, so erhält man halb-
iak, $Am_4J_2O_9 + 3aq.$, dessen Krystalle
drisch (optisch einaxig), und isomorph
Silbersalzes, $Ag_4J_2O_9 + 3aq.$, sind.
ryt. Während das auf directem Wege
ger Säure oder durch Wechselzersetzung
cheidende Salz *halb*-überjodsaurer Baryt,
vasserfrei, gewöhnlich aber mit 7aq.,
Salz nur in Auflösung, und wird durch
rt wie das Silbersalz zersetzt. Versetzt
von halb-überjodsaurem Baryt in Sal-
niak, so entsteht ein starker gelatinöser
mtlichen Baryt, jedoch nur einen Theil
l mithin ein basischeres Salz ist. Die
ses amorphen Körpers ist ungemein
directe und indirecte Methoden haben
s J : Ba theils = 3 : 4, theils = 4 : 5,
; im ersten Fall wäre es ein *Dreiachtel-*,
nftel-, im letzten ein *Drittel*-Hyperjodat.
Gemenge von Halb- und Viertelhyper-
n Verhältnissen, so dass

$$\left.\begin{matrix} {}_2J_2O_9 \\ J_2O_{11} \end{matrix}\right\} = 2Ba_3J_2O_{10},$$

$$\left.\begin{matrix} {}_2J_2O_9 \\ J_2O_{11} \end{matrix}\right\} = Ba_8J_6O_{29},$$

$$\left.\begin{matrix} {}_2J_2O_9 \\ J_2O_{11} \end{matrix}\right\} = 2Ba_5J_4O_{19}.$$

weitere Versuche hierüber vor.
rt noch das *Fünftel*-Hyperjodat, $Ba_2J_2O_{12}$,
haltung in hoher Temperatur ich früher
Die salpetersaure Auflösung giebt mit
. erwähnten gelatinösen Niederschlag,
s Baryts in das Filtrat übergeht.
rontian. Hier ist es mir gelungen, das
, in grossen, anscheinend eingliedrigen
n erhalten, die sich in Wasser klar lösen.

Das *Halb*-Hyperjodat ist als krystallinischer Niederschlag = $Sr_2J_2O_9 + 4aq$. Die basischeren Salze entsprechen ganz dene des Baryums.

Ueberjodsaurer Kalk. Das *normale* Salz ist so leicht lö lich, dass es nicht gut frei von beigemengter Säure erhalt werden konnte. Das durch Fällung entstehende *Halb*-Hype jodat ist $Ca_2J_2O_9 + 9aq.$, das durch Ammoniak gefällte erg 4Ca gegen 3J.

Ueberjodsaure Magnesia. Aus der Auflösung von Magn siacarbonat in Ueberjodsäure setzt sich beim Verdunsten zue Halb- dann *normales* Salz in kleinen, nicht genau bestim baren Krystallen ab. Das letztere ist $MgJ_2O_8 + 10aq.$, je ist $= Mg_2J_2O_9 + 15aq.$ Wird die Säure mit Magnesia a gesättigt, so scheidet sich sofort ein schwerlösliches kryst linisches Pulver aus, welches das *Viertel*-Hyperjodat, Mg_4J_2O ist, und in der Regel 9aq. enthält. Alle diese Salze ge beim Erhitzen Jod und Sauerstoff und hinterlassen MgO ein wenig MgJ_2.

Sehr eigenthümlich ist das Verhalten eines neutra Magnesiasalzes (Bittersalz) zu den Hyperjodaten der Alkal $NaJO_4$ giebt keinen Niederschlag, aber die Flüssigkeit w sauer und liefert beim Verdunsten $Mg_2J_2O_9$, oder nach näherndem Neutralisiren durch kohlensaures Natron e Fällung von $Mg_4J_2O_{11}$. Ganz anders ist die Erscheinung Anwendung von $K_4J_2O_9$. Diess erzeugt in Bittersalz e starke Fällung, aber auch hier ist das Filtrat sauer. diesem Filtrat scheidet sich unter günstigen Umständen K in Krystallen ab, und sind die Flüssigkeiten concentrirt, mengt sich letzteres dem Niederschlage bei, falls man längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung lässt. Sol Niederschläge enthalten, wenn sie kalt ausgewaschen si stets Kali, aber das Verhältniss K : Mg ist variabel, und Kaligehalt um so geringer, je verdünnter die Fällung st fand. Bei der grossen Schwerlöslichkeit von KJO_4 lässt glauben, dass die Niederschläge ein Gemenge dieses Sal mit einem reinen Magnesia-Hyperjodat seien, welches Grund der ziemlich zahlreichen Analysen das Viertel-Hyp

tzu

I
te,
ha
as

$)_9$ =
tio
der
gr
ese
Mg
sli
e f
J_2C
di
da
ger
sur
fer
so
. N
alt
af,
ars
g
lei
edu
-E
it I
nicl
rn

ein
lied
ent

10

ler als

$$\left.\begin{matrix} Am_4J_2O_9 \\ Mg_4J_2O_{11} \end{matrix}\right\} + 12aq.$$

etrachten.

Ueberjodsaures Zink. Aus Zinkcarbonat und freier ü
:hüssiger Säure habe ich *Halb*-Hyperjodat, $Zn_2J_2O_9$ + (
ls weissen pulverigen Absatz erhalten.

Ueberjodsaure Alkalien verhalten sich gegen Zink
$ZnSO_4$) ähnlich wie gegen Magnesiasalze. Doch giebt Na
ne Fällung, welche frei von Na ist und $Zn_5J_4O_{19}$, d. h. 2
inftel-Hyperjodat (oder ein Gemisch von Halb- und Vie
yperjodat) sein würde. Aus dem sauren Filtrat erhält
urch annähernde Sättigung mit kohlensaurem Alkali
eichliche Fällung des *Viertel*-Hyperjodats, $Zn_4J_2O_{11}$ +
ie Anwendung von $K_4J_2O_9$ ruft äusserlich ganz diese
rscheinungen hervor, wie sie vorher beschrieben wu
nd eine Probe entsprach der Mischung $Zn_4J_2O_{11}$,2KJO$_4$,

Ueberjodsaures Kadmium. Bringt man in Ueberjods
Kadmiumcarbonat, so scheidet sich ein weisses Salz ab,
hes sich als ein Gemenge von CdJ_2O_8 und $Cd_2J_2O_9$ (b
vasserfrei) erwies. Vermischt man schwefelsaures Kad
nd normales überjodsaures Natron, so entsteht ein Nie
chlag, der als *Halb*- und *Viertel*-Hyperjodat nach der Fo

$$Cd_{10}J_6O_{31} + 15aq. = \left.\begin{matrix} Cd_2J_2O_9 \\ 2Cd_4J_2O_{11} \end{matrix}\right\} + 15aq.$$

etrachtet werden kann.

Ueberjodsaures Kupfer. Salpetersaures Kupfer giebt
em normalen Natronsalz einen pulverigen grünen Nie
chlag und aus dem blauen Filtrat scheidet sich *viertel*-ü
dsaures Kupfer als $Cu_4J_2O_{11}$ + 7aq. in dunkelgrünen
allinischen Aggregaten ab. Dagegen habe ich aus
arbonat durch Ueberjodsäure, die in schwachem Ueberso
ngewendet wurde, das *Fünftel*-Hyperjodat, $Cu_5J_2O_{12}$ + 5
ls hell gelbgrünes unlösliches Salz erhalten. Beim Erhi
rsetzt sich dasselbe in Sauerstoff, Jod und 48,76 p.C. e
chwarzen lockeren Pulvers, welches ein Kupferoxyjodid

Die lebhaft grüne Fällung, welche halbüberjodsa

ing der überjodsauren Salze.

st ähnlich der bei Mg und

$4Cu_4J_2O_{11}$

O_4
$_2O_5$
O_{12}

ht, sie als

$_{14}O_{70}$

perjodat von Kupfer, Cu_3J_2
ersetzt sind. Durch Beh
ihr KJO_4 entzogen und
enthält, ist im Wesentli

Ueberjodsaures Blei. Die hellgelbliche Fällung aus
alem überjodsauren Natron ist ein *Dr*
J_2O_{10}, und enthält 2aq., die bei 200°
liert in höherer Temperatur Sauerstoff
st eine Oxyjodür. Ich habe vergeblich
rch Behandlung mit der Säure in ein mi
vandeln.

es Quecksilber. a) Das Oxydulsalz, aus
$_4$ gefällt, hat eine lebhaft gelbe Farbe
perjodat, $Hg_4J_2O_{11}$; es ist wasserfrei
itze in Sauerstoff, Jodid und Quecksil
d. h. der Niederschlag, den $K_4J_2O_9$ in H
orangeroth, während die Flüssigkeit s
bsetzt. Die Analyse lässt ihn als eine

$$\left\{\begin{matrix} 8KJO_4 \\ Hg_8J_2O_{15} \end{matrix}\right\}$$

$$\left\{\begin{matrix} 2K_4J_2O_9 \\ Hg_8J_6O_{29} \end{matrix}\right\}$$

es Eisenoxyd. Aus Eisenalaun fällt
ein gelbes basisches Salz, ein *Sechstel*-Hy
- 21aq.

Ueberjodsaures Eisenoxydul, Manganoxydul und Kobaltoxyd existiren nicht, weil sich unter höherer Oxydation eines Theils der Basis jodsaure Salze bilden.

Aus den mitgetheilten Thatsachen leuchtet zunächst die Mannigfaltigkeit der Sättigungsstufen bei den Salzen der Ueberjodsäure hervor, obgleich deren Zahl gewiss nicht so gross ist, als es auf den ersten Blick scheint. Diejenigen, welche die zahlreichsten Vertreter und unter diesen krystallisirte haben, sind:

1) Normale = $\overset{I}{R}JO_4$ und $\overset{II}{R}J_2O_8$,
2) Halb-basische = $\overset{I}{R}_4J_2O_9$ und $\overset{II}{R}_2J_2O_9$,
3) Viertel-basische = $\overset{II}{R}_4J_2O_{11}$,
4) Fünftel-basische = $\overset{I}{R}_5JO_6$ und $\overset{II}{R}_5J_2O_{12}$.

Diese allein sind zweifellos, wogegen eine gewisse Zahl unlöslicher, nicht krystallisirter basischer Salze von $\overset{I}{R}$ zwischen den halb- und viertel-basischen Salzen liegen und wahrscheinlich Verbindungen oder wohl gar nur Gemenge dieser beiden sind.

$$\text{Zweifünftel-basische} = \overset{II}{R}_5J_4O_{19} = \begin{Bmatrix} 3\overset{II}{R}_2J_2O_9 \\ \overset{II}{R}_4J_2O_{11} \end{Bmatrix}$$

$$\text{Dreiachtel-basische} = \overset{II}{R}_8J_6O_{29} = \begin{Bmatrix} 2\overset{II}{R}_2J_2O_9 \\ \overset{II}{R}_4J_2O_{11} \end{Bmatrix}$$

$$\text{Drittel-basische} = \overset{II}{R}_3J_2O_{10} = \begin{Bmatrix} \overset{II}{R}_2J_2O_9 \\ \overset{II}{R}_4J_2O_{11} \end{Bmatrix}$$

$$\text{Dreizehntel-basische} = \overset{II}{R}_{10}J_6O_{31} = \begin{Bmatrix} \overset{II}{R}_2J_2O_9 \\ 2\overset{II}{R}_4J_2O_{11} \end{Bmatrix}$$

Was nun die Ueberjodsäure im freien Zustande betrifft, so ist diese, wie früher gezeigt, das Wasserstoffglied in der Reihe der fünftel-basischen Salze und es lässt sich in dem Mol. H_5JO_6 Wasser als solches nicht annehmen. Dieser Umstand charakterisirt die überjodsauren Salze und unterscheidet sie von den überchlorsauren, bei welchen das Wasserstoffglied, d. h. die freie Säure in concreter Form in die normale Reihe fällt.

Die Frage: in welcher Beziehung steht eine Säure

lie Wasserstoffverbindung eines (elektro-negativen) Radicals
zu ihren Salzen, hat die Untersuchung der Hyperjodate ver-
anlasst und es hat sich dadurch die Ueberzeugung befestigt,
dass wir nur in verhältnissmässig wenigen Fällen die Säuren
kennen, dass Salze, die einander ähnlich, selbst isomorph
vei gleich constituirte Säuren vor-
enz einer Säure in manchen Fällen
ndigkeit sei, weil die Bildung der
ds vor sich geht. Wenn man aber
uren und Säuremodificationen der
Grunde legt, z. B. Ueberjodsäuren

$I_4J_2O_9$, $H_8J_2O_{11}$
berschreitet man, wie es scheint,
Thatsachen, sondern man macht
t gar nicht nothwendig sind. Hier
und das Verhalten der wasserfreien
zu untersuchen, deren Studium in
vernachlässigt ist.

LXIX.

otizen.

ten zur Darstellung von Trauben- und Weingeist.

des isländischen Mooses an Stärke
an einer sehr leicht angreifbaren
ius eine Stellung zwischen Stärke
liess die Zusammensetzung auch
hnlicher Weise nicht unwahrschein-
Rochleder, Heldt, Knop und
g auf die von ihnen untersuchten
fbare Cellulose darin anzunehmen

un über einige Flechten, die in
vorkommen, Untersuchungen in

dieser Richtung unternommen und ist zu günstigen Resultaten gelangt (Oefvers. af Akad. Förhandl. 1868, No. 1, p. 17).

Die untersuchten Flechten sind isländische *(Cetrar. island.)*, Mannflechte *(Evernia jubata,* Hoffm.*)* und Rennthierflechte *(Cladonia rangiferina,* Hoffm.*)*.

Zunächst versuchte der Vf., wie viel von dem durch Kochen mit verdünnter Säure entstehenden Traubenzucker aus der Stärke und ähnlicher Materie und wie viel aus der Cellulose herrühre. Zu diesem Zweck kochte er die Flechten zuerst wiederholt mit Wasser aus, presste ab und verwandelte das Colirte mittelst Säure in Zucker, welcher mit Kupferlösung titrirt wurde. Darauf behandelte er eine gleiche Menge der Flechte direct mit verdünnter Säure und titrirte wiederum. Der Mehrgehalt an Zucker im zweiten Fall kam auf Rechnung der Cellulose.

Es gaben

		im wässerigen Absud	in der Gesammtmasse
		an Traubenzucker	
I.	5 Grm. lufttrockene *Evern. jub.*	2,2 = 44 p.C.	3,67 = 73,4 p.C.
II.	5 „ „ *Cetrar. isl.*	2 = 40 „	3,6 = 72 „
III.	5 „ „ *Cladon. rang.*	0,2 = 4 „	3,4 = 68 „

also liefert aus ihrem Cellulosegehalt No. I 29,4 p.C., No. II 32 p.C. und No. III 64 p.C. Zucker.

In Bezug auf die günstigsten Bedingungen, unter denen diese Umwandlung geschieht, sind noch einige Proben rücksichtlich der zu gebrauchenden Apparate, in denen die Dampfkochung geschieht, zu machen. Unter den Säuren schien Schwefelsäure eben so gut wie Salzsäure sowohl bezüglich der Ausbeute wie der Kochzeit bei Anwendung gleicher Menge zu sein. Es lieferte

Kochzeit

Cladon. mit 50 p.C. $\dot{H}\dddot{S}$ von 1,84 spec. Gew. in 7,5 Stunde
63 p.C. Zucker,

Cladon. mit 25 p.C. $\dot{H}\dddot{S}$ von 1,84 spec. Gew. in 10,5 Stunde
54 p.C. Zucker,

Cladon. mit 12,5 p.C. $\dot{H}\dddot{S}$ von 1,84 spec. Gew. in 12 Stunde
68 p.C. Zucker,

Cladon. mit 50 p.C. HCl von 1,165 spec. Gew. in 5,75 Stund
60 p.C. Zucker.

Kochzeit
. Gew. in 9,5 Stunden

Gew. in 14,5 Stunden

er Kochzeit die Quan-
und wahrscheinlich
t vermindert werden,
r verdünnt anwendet,
kocht und dann erst

aus dem Rohpräparat
ltration durch Thier-
eschmack. Dagegen
versetzen und liefert
genthümlich mandel-
hnet und sich durch

dlichen Schweden in
so wäre ihre Anwen-
empfehlen, insofern
higer Leute, nament-
; in der Einsammlung

te und Stärkemehl.
ulsirende Wirkung der
Gegenstand genaueren
ndes Resultat erlangt

die Tauben aus, deren
nden. Jede Pankreas
offen gelegt und sofort
ift, indem man es an
eine Pankreas enthielt
0 auf einmal und zwar
letzten Futter getödtet
len Fällen sauer.

Dr. Collins beobachtete dagegen, dass in voller Ver-
dauung nach reichlicher Fütterung die Pankreas der eine
Serie Tauben alkalisch, die einer anderen Serie sauer rea-
girte. Wenn einige Zeit nach der Tödtung verflossen ist, rea-
girt der Saft stets sauer.

Die zerschnittene und zermalmte Pankreas gab mit Spec
und Wasser eine dicke rahmige Flüssigkeit, die beim Steh
zu festem Teig von saurer Reaction erstarrte. Durch Musl
gepresst, erhielt man eine dicke Emulsion, welche schn
faulte.

Der Speck bestand vor dem Versuch aus Zusamme
häufung der gewöhnlichen nadeligen Krystalle der sog
nannten Margarine, ohne Oelkügelchen und ohne Wass
nach dem Zusatz von Pankreas trennte sich die Zusamme
häufung in einzelne Krystallnadeln, die mit Oelkügelchen
dem Wasser vertheilt waren. Den wesentlichen Untersch
zeigte diese Emulsion im Verhalten gegen Aether, welc
sie in zwei Theile schied. Die obere ätherische Lös
hinterliess beim Verdunsten kleine gesonderte Krystallnad
und eine feine körnige Substanz, gleichmässig unter einan
gemischt; diess pankreatisirte Fett bildete mit Wasser so
eine dicke Emulsion, sauer reagirend und ohne Neigung
faulen, ohne Oelkügelchen.

Die wässerige Lösung unter der Aetherschicht enth
kein Glycerin.

Das pankreatisirte Fett entstand, indem 100 Th. Sp
6,5 Th. Wasser aufnahmen, und dasselbe gab beim Verse
mit Bleioxyd 6,75 p.C. Glycerin und 146,25 p.C. Bleipflas

Die Pankreas bewirkt also eine Zertheilung der F
agglomerate und eine solche Incorporation von Wasser,
letzteres durch Aether nicht abscheidbar ist.

Die bekannte Wirkung der Pankreas, wonach sie St
in Traubenzucker umwandelt, bleibt nach der Emulsirung
Fett noch bemerkbar, aber schwächer, denn dieselbe M
Pankreas, die 8 Th. Stärke umwandelt, kann nach der S
gung mit Fett nur 2 Th. Stärke in Zucker überführen.

Wenn die Pankreas mit Wasser extrahirt wird und
mischt Malzpulver zu, so lässt sich eine trockene Masse

.ung der Pankreas beibehält
werden kann, wenn man sie
)er Vf. nennt dieses Präparat

—

ein neues Mineral.

'indsor (Neuschottland) zahl-
alien hat How schon früher
Natroborocalcit und Krypto-
ebt er die Beschreibung eines
ls des *Silicoborocalcits* (Phil.

sowohl im eigentlichen Gyps
t — beide werden gemeinhin
— und zwar die weichere
im Anhydrit. Die letztere
Knoten von höchstens 2 Zoll
attem Bruch. Durchscheinend
Pulver unter dem Mikroskop
sichtig, wahrscheinlich von
ste Härte 3,5. Spec. Gew. 2,55.
h dem des Natroborocalcits,
s die Flamme des letzteren
ocalcits sogleich tief grün ist,
Platindrahts beim Natroboro-
sen vermindert, beim Silico-
bleibt.
neue Mineral, im Kölbchen
asser. Die Abwesenheit von
durch Behandlung mit Fluss-
Varietät des Minerals sieht
aus, ist so weich wie zusam-
beim Hammerschlag auf das
as gleiche Verhalten wie das

lie harte Varietät (I) und die
ung, entsprechend der Formel

	I.	II.	ber
. . . . .	11,55	12,20	11,84
. . . . .	28,90	28,85	28,69
. . . . .	Spur	Spur	—
e	15,19	14,64	15,23
. . . . .	(43,33)	(42,45) aus dem Verlust	44,22
äure . .	1,03	1,86	—

den möglichen Combinationen der Aequivalente
mmensetzung zieht der Vf. diese vor 2CaSi +
$\dot{H}_3\ddot{B}$, d. i. eine Vergesellschaftung von Wollastonit,
und Sassolin.

ps auf den Lagern von der Grafsch. Hants (Neu
führt Natro- und Silico-Borocalcit, Glaubersal
ragonit, Kalkspath, Selenit, Thon, Spur Kiese
bonate des Eisens und der Magnesia. Der Anhyd
ocalität führt Silicoborocalcit, Selenit, Arago
ath, ein wenig Kieselerde und ebenfalls die let
Carbonate.

---

r die schwefelsaure Magnesia des Stassfurter
Abraumsalzes (Kieserit)

Grüneberg in Dingl. polyt. Journ. 189,
n gemacht, von welchen Folgendes ein A

assfurter Abraumsalz enthält *schwefelsaure Ma*
davon im Abraumsalz ungefähr 16 p.C. enth
felsaure Magnesia wurde bis vor 5 Jahre
Chlorkalium-Fabriken Stassfurts vernachlä
mit den übrigen Abfallsalzen (Kochsalz,
f die Halden geworfen.

Firma Vorster und Grüneberg zu St
h mit der Darstellung des schwefelsauren
aumsalzen zu beschäftigen, musste man vor
cht sein, die zu dieser
re Magnesia *rein* darzu
k nach einem unten
Verfahren, welches auf
O_3 + HO) — der Form
sia vorkommt — begr

:hr schwer löslich zu sein und darin durch Auflösung des
ie feinen Kieserit-Theilchen zusammenkittenden Kochsalzes
u einem feinen stärkemehlartigen Product zu zerfallen.

Das schwefelsaure Magnesia enthaltende Material wurde
ehufs Abscheidung des Kieserits in Macerationsbottichen auf
einen Sieben in Wasser gehängt; das Wasser löst daraus
, Chlorkalium, Carnallit, Chlor-
lenselben eine Lauge, während
nal in der sich bildenden Koch-
rit durch die Maschen des Siebes
onsgefässe fällt. Hier erstarrt
lem sich ein Theil der schwefel-
mit 7 Aeq. Wasser verwandelt,
s welche er dann nach Ablassen
ntfernt werden kann.
saure Magnesia ist ziemlich rein
C. Kochsalz.
ı grössere Kochsalzstücke und
ge Unreinigkeiten zurück.
en Apparate verbessert worden,
acanälen verbunden wurden, in
abgesetzte, noch nicht erhärtete
ämmt und hierdurch in noch

zur Darstellung des gereinigten
he und kalifreie Material, wel-
ihrten mechanischen Separation
ird; später wurden hierfür die
Fabrikation verwendet, welche
nallits in den Lösegefässen ver-
ten Theil des ursprünglich im
serits enthalten.
sia, wie sie nach obigem Ver-
ine harte Salzmasse dar, welche
vefelsaurem Kali, sowie behufs
ss gelöst und in letzterem Falle
von oben genannter Firma in
Die gereinigte schwefelsaure

Magnesia ist aber für gewisse Industriezweige auch zu
wenden, ohne dass sie krystallisirt wird; es genügt, die
zu calciniren und zu mahlen; und in der That findet
diese calcinirte gemahlene schwefelsaure Magnesia, w
sich nunmehr in warmem Wasser leicht löst, bereits eine
fassende Verwendung. Die englische Baumwoll-Industr
es, welche sich derselben zur Appretur der Gewebe mit
liebe bemächtigt hat. Es ist nicht zweifelhaft, dass die s
felsaure Magnesia Stassfurts diejenige, welche bisher
Magnesit oder Dolomit mittelst Schwefelsäure darg
wurde, mit der Zeit vollständig verdrängen und daher
hinsichtlich der schwefelsauren Magnesia dereinst Stassfur
Weltmarkt beherrschen wird. Für verschiedene Indus
z. B. für die obengenannte Baumwoll-Industrie, für das
Zuckersaft-Scheideverfahren von Morgenstern, für
Tessié'sche Bleichverfahren, für die Landwirthscha
selbst für die Telegraphie zur Herstellung constanter B
rien, ist sie bereits von hohem Interesse und zweife
wird sich für dieses vorzügliche Material (eine schwefe
Magnesia von 80—90 p.C.) noch manche andere nutze
gende Verwendung finden. Das Material wird von Vo
und Grüneberg in Stassfurt verhältnissmässig sehr wo
abgegeben und ist in sehr bedeutenden Quantitäten zu lie
nehmen wir an, es würden aus dem Abraumsalze 5 p.C
cinirter schwefelsaurer Magnesia gewonnen, so können m
lich bei einer Production von 200,000 Ctr. Abraumsalzen
sie beide Werke, das preussische und anhaltinische Salz
jetzt aufzuweisen haben, 10,000 Ctr., jährlich also 120,00
schwefelsaure Magnesia dargestellt werden. Es ist hi
ein neuer Erwerbszweig der Stassfurter Industriellen
schaffen, welche bereits anfangen ihre alten Haldensal
lösen und abzuschlämmen.

LXX.

ung übersättigter Salzlösungen.

Von

h **Baumhauer.**

sich hauptsächlich die französi-
ınd Jeannel, sowie Gernez und
nit der Frage nach den Ursachen
r Salzlösungen beschäftigt. Sie
zu so widersprechenden Resul-
Untersuchungen jene Frage noch
rden musste.

, dass die Uebersättigung einer
— 8° C. (wo sie von selbst er-
durch ein Partikel des krystalli-
aufgehoben werden kann. Daher
, welche das Krystallisiren einer
sung bewirken, diese Eigenschaft
Wasser oder durch hinreichend
-34° C. im luftleeren Raume, indem
le schwefelsaure Natron sich leicht
sein Krystallwasser verliert. An
zlösungen hatte Violette Beob-
e zu der Annahme zu berechtigen
wässerte schwefelsaure Magnesia
g der Lösungen des gleichnamigen
e Substanzen, welche eine über-
ı Erstarren bringen, verlieren ihre
C. Nach Violette krystallisirt
ılzlösung nicht, wenn sie gegen
chen Staubes geschützt wird. So
lsse mit hin- und hergebogenem

rere wichtige Versuche in dieser
ıe übersättigte Lösung von schwe-
ft durch senkrecht hineinfallenden
er erstarre, je ungehinderter der

ur durch eine Partikel derselben Substanz zur Krystallisa-
ion gelangen: schwefelsaures, kohlensaures, phosphorsaures,
mterschwefligsaures und essigsaures Natron, salpetersaures
Ammoniak, Kalialaun, essigsaures Bleioxyd, schwefelsaures
Eisenoxydul. Gernez findet die Ursache verschiedener Er-
ösungen in der Gegenwart
ebt man rasch und heftig
Gefässe, welches mit einer
efüllt ist, so erstarrt die
gnehmen bleibt die Kry-
el bringt die übersättigte
leicht zum Krystallisiren,
e dazu nicht im Stande ist.
tigter Lösungen ist nach
s sich leicht unveränderte
ngen der Gefässe ansetzen
se in die Flüssigkeit ge-
der Krystallisation werden.
bersättigte Lösungen all-
ere Salzmodificationen ab-
ser am Glaubersalz auch
sauren Natron, dem Zink-
nden Krystalle bleiben in
lbe, sobald die eigentliche
hen sie in die gewöhnliche
gner der Ansichten von
nel, welcher glaubt, die
ngen an der Luft werde
erselben enthaltenen Staub,
nmoniak, Schwefelwasser-
phäre die Gegenwart ver-
r machte nun eine Reihe
umkehrte, als Gernez sie
olte. Dahin gehört: die
übersättigten Lösung von
ftleeren zugeschmolzenen
ler übersättigten Lösungen
mit den normalgesättigten

trocknet wurde. Die übersättigten Lösungen von salpetersaurem Kalk und Alaun krystallisiren nach Jeannel unter einer Glocke über Aetzkalk. Viele übersättigte Lösungen bleiben an feuchter Luft unverändert, während sie an trockner auch beim Abhalten des atmosphärischen Staubes Krystalle ausscheiden. Endlich bemerkt Jeannel, wasserfrei krystallisirende Salze bildeten keine übersättigten Lösungen. Ihre kochend gesättigten Lösungen krystallisirten stets im leeren Raume oder bei Luftabschluss durch Abkühlung.

Jeannel giebt folgende Erklärung der Krystallisationserscheinungen bei übersättigten Salzlösungen. Er sagt, der Einfluss der Gefässwandungen und der umgebenden feuchten Luft sei so gross, dass er die übersättigten Lösungen, welche aus besonderen Salzhydraten beständen, erhalten könne. Durch die Berührung fester trockener Körper hingegen zerfielen in den meisten Fällen die flüssigen Hydrate wieder, was immer eintrete bei dem Contact mit einer Partikel des ursprünglichen Salzes.

Schliesslich bleibt mir noch Einiges zu erwähnen übrig aus den hierhergehörigen neuesten Arbeiten von Gernez und Lecoq de Boisbaudran*). Gernez fand, dass alle übersättigten Salzlösungen erstarren, wenn sie bis auf einen gewissen Punkt, welcher nach Umständen um einige Grade schwanken kann, erkältet werden. So erstarrt, wie schon früher gefunden wurde, die übersättigte Glaubersalzlösung bei — 8° C., die des essigsauren und unterschwefligsauren Natrons gleichfalls unter 0°, die des phosphorsauren Natrons und essigsauren Bleis bei gewöhnlicher Temperatur. In übersättigten Lösungen zerspringende Glasthränen bringen dieselben nicht zum Erstarren. Gernez sucht den Grund der von Jeannel beobachteten Krystallisation übersättigter Lösungen von Zinkvitriol u. a., sobald sie einige Zeit an freier Luft gestanden haben, im Wechsel der Temperatur und in einem Verdunsten der fraglichen Lösungen.

Lecoq de Boisbaudran dehnt den Einfluss übersät-

*) Sämmtliche in diesem Aufsatze angeführten Untersuchungen finden sich in dem Compt. rend. Jahrgang 1865 u. 1866.

tigter Lösungen noch auf andere Erscheinungen aus.
Vermischen von Schwefelsäure mit Aetznatron scheiden
nach ihm nur bei Luftzutritt Glaubersalzkrystalle aus.
durch Verdunsten einer normalen Glaubersalzlösung im Va
und bei gewöhnlicher Temperatur entsteht eine übersät
Lösung, die nicht durch das sich etwa ausscheidende
sondern nur durch eine Partikel von $NaO.SO_3 + 10aq.$
Krystallisiren gebracht wird. Lecoq de Boisbaudran g
ausserdem an, dass die übersättigten Lösungen, wenn sie
bestimmte Concentration besitzen, durch den Contact ei
isomorphen Salzes krystallisirten, und dass auch kryst
wasserfreie Salze im Stande seien, übersättigte Lösungen
bilden.

Es kann nun nicht meine Absicht sein, die einzelnen
geführten Versuche einer eingehenden Kritik zu unterzieh
was auch bei den meisten mit grossen Schwierigkeiten v
knüpft wäre. Ohne Zweifel wurden hier und da vereinze
so zu sagen zufällige Erscheinungen, vor denen man sich
diesem Gegenstande ganz besonders zu hüten hat, für
gesetzmässige Regel ausgegeben. Sonst hätte man unm
lich zu so entgegengesetzten Resultaten gelangen können.
stelle im Folgenden die Ergebnisse meiner eigenen Versu
— welche theils Wiederholungen derjenigen von Violet
Jeannel, Gernez und Lecoq de Boisbaudran sind, th
auch, so viel mir bekannt ist, von mir zuerst angestellt wur
— den geschilderten gegenüber, um die Frage nach den
sachen der Erstarrung übersättigter Salzlösungen ihrer
scheidung möglichst zu nähern.

1) Eine heiss concentrirte (daher eigentlich noch
übersättigte) Lösung von essigsaurem Natron ist erst
Erkalten auf 55° C. und von da ab weiter hinunter im St
Krystalle auszuscheiden. Nachdem die Krystallisation
warmen Lösung bei 55° C. begonnen hat, steigt die
peratur um ein paar Grade über 55°. Darauf erkalte
Masse verhältnissmässig sehr langsam, während die
stallisation fortschreitet.

2) Uebersättigte Lösungen von essigsaurem Natron
den von einem in dieselben getauchten Papierstreifen

icht afficirt. Auch erhielt sich eine solche Lösung bei der
Berührung mit anderen trockenen Körpern, wie z. B. ein Glas-
der Holzstäbchen, ein Eisen- oder Messingdraht.

3) Entwässertes essigsaures Natron ist ohne Wirkung
uf eine übersättigte Lösung desselben Salzes. Man kann
Lösung von essigsaurem
fen fast ganz zur Trock-
n hierauf einen Krystall
ndeln die Tropfen sich in

n essigsaurem Natron er-
ler Luft in einem Becher-
3. Oktober v. J. Die um-
gig ruhig. Die mittlere
acht Tagen des Versuchs
ıng 13°. Die feste Salz-
gebildet hatte, war sehr

en, dass die Erschütterung
in übersättigten Lösungen
keine Krystallisation her-
der Weise angestellt, dass
m Ende geschlossen war,
gefüllt, und dann ein Kork
Glasthräne so aufgesetzt
einragende Kopf der Glas-
unberührt und daher kalt
lem Erkalten der Lösung
Glasthräne von aussen ab-

ersättigte Lösungen von
che in überdeckten oder
n, bei etwa 0° C. zu einer
Warf ich hierauf einen
auf die feste Oberfläche,
d undurchsichtig, welcher
des hinzugebrachten Kry-
also eine andere als die

wöhnliche Krystallform angenomm
ztere über. Bei diesem Uebergange
ch geringe Wärmemenge frei. Di
wöhnliche Erstarrung muss indess
d anderen Verhältnissen abhängig
ichtigkeit solche Lösungen darstel
terhalb — 10° C. vollkommen flüssi

7) Eine in ein weites Glasrohr ei
gte Lösung von schwefelsaurer Mag
i — 25° C. Die Erstarrung ging v
nkten aus, bis sich die ganze Lösu
rchsichtigen Körper verwandelt ha
hienen zu der Ansicht zu berechtige
tenden Formationen dem hexagonal
radendfläche) angehörten, was jed
it nachgewiesen werden konnte. F
gonnen, so pflanzte sie sich auch d
ng fort, wenn man dieselbe aus der
hm, wobei sich zuletzt mehr durch
ttersalznadeln zu bilden schienen.

8) Eine übersättigte Glaubersalzl
e Oeffnung des Gefässes mittelst ei
d hergebogene Glasröhre ausläuf
cht eine ziemlich grosse Menge ei
ydrats aus, ohne dass die ganze Lös

9) Eine übersättigte Glaubersa
rch Berührung mit einem sorgfältig
it kaltem Wasser gewaschenen
asstabe.

10) Aus in Glasröhren von ver
hmolzenen übersättigten Glaubersal
ch einiger Zeit fast immer Krystall
s $NaO.SO_3 + 10aq.$, aus, welche vi
$)_3 + 7aq.$ besitzen. Die Masse derse
ch können sie anfangs so klein se
nz sicher ist, eine von ihnen freie
ersättigte Glaubersalzlösung, welc
Mm. Weite eingeschmolzen war,

$^1/_8$ ihres Volumens als eben genannte
lich wuchsen und von feingestreiften
Bei — 3° bis — 4° C. hatte sich
des Volums in solche Krystalle ver-
ittigte Glaubersalzlösungen zeigten

11) Eine übersättigte Glaubersalzlösung erstarrt vollständig zu Krystallen von $NaO.SO_3 + 10aq.$ beim Erkalten auf — 7° bis — 8° C. Der Erstarrungspunkt schwankt etwas
ıcentration der Lösungen.
. den Boden einer unten geschlossenen Glasröhre
. Weite wurden zwei Platindrähte so eingeschmol-
ie nach innen nur wenig von einander abstanden.
ie Röhre mit einer übersättigten Glaubersalzlösung
gefüllt worden war, wurde die Oeffnung zuge-
und die äusseren Enden der Platindrähte mit den
ier Platinzinkelementen verbunden. Der hindurch-
ektrische Strom rief wohl an beiden Polen Gas-
ıg, jedoch keine Krystallisation hervor.
ı verschiedenen Orten gesammelter Staub zeigte
700facher Vergrösserung mehrere durchscheinende
e Körper, von denen einzelne eine regelmässige
esitzen schienen. Der untersuchte Staub brachte
e Glaubersalzlösungen stets zum Krystallisiren.
s wurde von Schränken in einem Wohnhause eine
enge Staub gesammelt. Derselbe wurde mit destil-
ser ausgezogen. Der Auszug gab nach dem An-
h Salzsäure mit Chlorbaryum einen weissen Nie-
Ebenso liess sich in der Lösung die Gegenwart
ı nachweisen. Eine Probe des ursprünglichen
ıchte eine übersättigte Glaubersalzlösung zum Er-

ine andere Portion Staub, wovon eine Probe sowohl
ttigte Glaubersalzlösung, wie auch eine solche von
fligsaurem Natron (die letztere vielleicht, weil in
Sammelstätte des Staubes nahegelegenen Raume
te unterschwefligsaures Natron aufbewahrt wurde)
ren brachte, wurde kalt sorgfältig ausgewaschen

lsäure getrocknet. Durch diese Behandlung
seine Wirkung auf übersättigte Lösungen
m und unterschwefligsaurem Natron.
rsuchung einer Quantität (zu diesem Zwecke
der Angaben der französischen Chemiker)
lten und mir zugesandten Staubes (der sich
en Chemikalien auf Schränken abgelagert
ende Resultate: Der Staub enthielt als in
Bestandtheile neben wenig organischer Sub-
re, Natron etc. Er brachte eine übersättigte
; zum Krystallisiren. Eine übersättigte Lö-
hwefligsaurem Natron hingegen brachte er
ren. Wenigstens geschah diess nicht bei
en Versuchen. Auch eine übersättigte Lö
rem Natron erhielt sich bei der Berührun
taube unverändert.
ersättigte Glaubersalzlösung wurde au
tigem Staubabschluss) verwittertes Glaube
isiren gebracht. Es ist dieser Versuch de
il das schwefelsaure Natron offenbar nur i
ande in dem atmosphärischen Staube e

ganz reinen Bittersalzes brachten die üb
n des isomorphen Zinkvitriols zum K

n zum Schlusse eine Regel aus meinen V
uss ich die Frage nach den Ursachen
ttigter Salzlösungen näher präcisiren.
der Erstarrung durch Kälte, welche,
verschiedener Temperatur, verschiede
riirende Resultate bezüglich der Krys
Abstand, ebenso von dem Eintrocknen
gen möchte ich bestimmen, unter wel
bersättigte Salzlösung plötzlich, ober
nktes durch Kälte und abgesehen von
der ursprünglichen und normalen Kry
Salzes erstarrt. Diese Einflüsse beschrä
ube, lediglich auf die Berührung mit

thümliche und neue Krystalle aufzufinden, welche wesen
nur aus Kieselsäure von jenem geringen Gewichte beste
Das Vorkommen dieser neuen krystallinischen Modific
der Kieselsäure bietet insofern ein gewisses geologis
Interesse dar, als die Krystalle auf einem echt vulkanis
Gesteine aufgewachsen sind in Begleitung solcher Mi
lien, für welche eine Entstehung durch Sublimation na
wiesen ist.

Die Krystalle sind farblos und wasserhell, mit gl
und glänzenden Flächen. Die Bestimmung derselben w
durch ihre geringe Grösse, welche kaum 1 Mm. erreicht, e
erschwert. Die Formen erhalten durch die fast ausnah
herrschende Zwillings- und Drillingsbildung ein ganz e
thümliches Ansehen, welches sich mit bereits bekannten
stallformen kaum vergleichen lässt. Der Name *Tri*
welcher für das neue Mineral vorgeschlagen wird, be
sich auf die durchaus herrschende Drillingsverwachsung
selben.

Das Krystallsystem des Tridymits ist hexagonal,
mit ganz verschiedenen Axendimensionen und anderer
bildung als beim Quarz. Die Grundform ist ein Hex
dodekaëder, welches in den Endkanten misst 127° 35′, i
Seitenkanten 124° 4′, woraus das Verhältniss der Vertic
zu einer Nebenaxe folgt = 1 : 0,61312. Ausser der G
form $p = (a : a : \infty a : c)$ wurden an den Krystallen des T
mits noch mehrere Formen bestimmt.

Einfache Krystalle kommen bei dem Tridymit fa
nicht vor, vielmehr sind dieselben fast immer zu Zwil
und noch häufiger zu Drillingen verbunden. Das Or
giebt genaue krystallographische Beschreibung und Abbi
der Krystalle.

Der Tridymit besitzt eine nicht sehr deutliche Spa
keit parallel der Basis, der Bruch ist muschelig; durchs
und farblos; durch theilweise Verwitterung weiss werd
glasglänzend, auf der Basis perlmutterglänzend. Klein
schliffene Platten des Minerals verhielten sich unter
polarisirenden Mikroskope wie optisch einaxige Kry
d. h. war die Platte parallel der Basis geschliffen, so

. beim Drehen der Nikols nur ein Wechsel von hell und
›ne der Platte mehr oder weniger
eigten sich die lebhaftesten Farben
Die Kleinheit der Krystalle und
machten weitere optische Unter-
· Strich ist weiss. Die Härte gleich
ırz, das specifische Gewicht wurde
. mit verschiedenen Proben ange-
n = 2,326; 2,312; 2,295. Zu den
gestellten Wägungen standen nur
m. zur Verfügung; unter welchen
timmung wohl als eine genügende
Ierr Dr. Bettendorf bestimmte
Gewicht des Tridymit mit Hülfe
° C. = 2,282. Das Gewicht der
mnach überein mit demjenigen des
ler eines fast wasserfreien Opals.
Tridymit unschmelzbar. Mit Soda
ıufschäumen zu einer klaren Perle;
en, entsteht ein klares Glas; wäh-
sphorsalzperle ungelöst bleibt. Die
oda erhaltene Masse löst sich leicht
auf. Wenn das Mineralpulver mit
und in dieses Flusssäure-Dämpfe
ıt bald eine klare Lösung, welche
ıusserst geringe unwägbare Mengen
Magnesia und Alkalien zurücklässt.
tigten Lösung von kohlensaurem
alpulver vollständig auf.

lyse wurden die Krystalle im Stahl-
kohlensaurem Natron geschmolzen.

n folgende Resultate:

. . .	96,1	95,5
. . .	1,9	1,7
d } .	1,3	1,2
. . .	0,66	0,66
	99,96	99,06

Die Analyse mit Fluorwasserstoffsäur
verwandt wurden, ergab 0,006 Grm.
Alkalien, und zwar konnte neben Na
von Kali nachgewiesen werden. Die
beweisen, dass der Tridymit wesentli
besteht. Das Eisenoxyd, welches di
rührt zum grösseren Theil von dem St
chem die Krystalle gepulvert wurden
wendung des Magnetstabs blieb eine
dem zu analysirenden Pulver zurück.
erde, Magnesia, Alkalien, sowie die kle
oxyds erklärt sich aus der Thatsache,
Krystalle nicht vollkommen rein von
erhalten sind, auf welcher sie aufgewac

Die den Tridymit begleitenden M
glanz und Hornblende. Wenngleich hä
dem Eisenglanze sitzt, so findet sich z
gekehrte Fall; die röthlichgelben Nadel
sehr häufig durch die Krystalle des T
wachsen. Alle drei sind ungefähr gle
artiger Entstehung, welche im vorlieger
durch Sublimation erfolgte. Auch am
kopfe bei Andernach finden sich Eisen
(oder Augit) als Erzeugnisse vulkanisc

Der einzige bisher bekannte Fun
der Berg San Cristobal bei Pachuca (M
die Krystalle auf den Spalten und Klüf
gewachsen. Der Trachyt vom Cerro
dicht und enthält in einer eigenthümlich
Grundmasse spärliche ausgeschiedene K
Feldspaths und von Augit, sehr selten
dem Mikroskop erscheint die Grundm
eines feldspathähnlichen Minerals, fe
blende und Magneteisen. Das spec. G
2,685 (bei 16° C.), und die chemische Z
der Voraussetzung dass alles vorhand
berechnet wird) folgende:

Kieselsäure	61,03
Eisenoxyd	8,25
Thonerde	16,08
Kalkerde	7,33
Magnesia	3,26
Kali	2,30
Natron	2,66
Glühverlust	0,29
	101,20

Die Trachytstücke, auf welchen ich den Tridymit aufge- ich der gütigen Mittheilung des Herrn 't und Dr. A. Krantz hierselbst. Nach 'esteine gesandt worden durch Herrn Mexico.

LXXII.

Mineralanalysen.

I.

gelström's über seine Beobachtungen hen Reise durch Schweden entnehmen ysen von Mineralien (Oefvers. af Akad.

efer bei Tvärån (Kirchspiel Ostmark, l in Wermland) schliesst Lager einer einem grünen chloritischen und einem chen Mineral besteht. l besteht aus

$\dddot{Si}$	37,11
$\dddot{Al}$	21,13
$\dot{Fe}$	20,00
$\dot{Mn}$	Spur
$\dot{Mg}$	14,03
$\dot{H}$	7,83

mel $\dot{R}_3\dddot{Si} + \dddot{Al}\dddot{Si} + 2\dot{H}$.

Epiphanit.

er Zusammensetzung des Eukampits +

iche Mineral besteht aus

An der Luft allmählich verwitternd. Im Kölbchen er-
itzt meist unverändert, bisweilen Schwefelsublimat gebend.
uf Kohle leicht schmelzbar zu bronzegelber Kugel, mit
orax Eisenreaction und eine Kugel von Schwefelnickel,
eiterhin natürliche Nickelreaction. Kobalt vorhanden, aber
ur mittelst Plattner's Arsenverfahren zu entdecken.

Die Analyse ergab

Schwefel	37,50
Eisen	49,97
Nickel	11,17
Magnesia	0,96
Unlösliches	0,24
Kobalt, Kupfer . . .	Spur

nach Abzug des Beigemengten

Schwefel	38,01
Nickel	11,33
. . . . .	50,66

eS + NiS oder besser $5(Fe_7S_8)$

etkies mit Eisennickelkies scheint
in gepulverte Mineral wurde *gänz-*
Man mag es daher wegen seiner
eres Mineral halten.

anderen nickelführenden Magnet-
mit etwa 4 p.C. Nickel dar, die
Verbindung (vielleicht $15(Fe_7S_8)$

' diesem bronzefarbigen Mineral
$/_{16}$—$^1/_2$ Zoll) grosse messinggelbe
wefelkies bestehen. Nach langer
rfallen, während der Schwefelkies
letzterer untersucht und gefunden

. . . . .	49,32
. . . . . .	45,73
. . . . . .	1,99
. . . . . .	1,24
. . . . . .	1,18
. . . . .	0,06

Vergleicht man diese Analyse mit dem aufs
diesem Kies verwachsenen Magnetkies, so stellt sich
fallende Thatsache heraus, dass fast alles vorhanden
in dem Schwefelkies, fast alles vorhandene Nickel im
kies enthalten ist. Wo wie beim Erz von Craig
messinggelben Flecken nicht existiren, findet sich da
in dem nickelhaltigen Magnetkies. Damit stimmt
merkwürdige Beobachtung überein. vor einigen
schmolz auf einem norwegischen Nickelwerk, wel
Magnetkiesen einen Regulus (bestehend aus Schwefe
Nickel und Kupfer) erzeugt, eine beträchtliche Men
Regulus durch die Sohle des Ofens und blieb zwis
und dem Fundament lange Zeit liegen, geschützt ge
dation und bei einer seinem Schmelzpunkt unterge
Temperatur. Nach einigen Monaten fand sich bei d
ratur des Ofens dieser Regulus auf seltsame Weise
vor, er war nicht mehr eine geflossene homogene Ma
dern bestand aus einer Menge kleiner runder Con
von $^1/_{16}$—$^1/_2$ Zoll Durchmesser, ähnlich einem Er
von denen es bedauert werden muss, dass sie nicht
wurden.

Einige hundert Proben von Schwefelkies und
kies, aus verschiedenen Localitäten entnommen, zei
im ersteren äusserst selten Nickel vorkam, wenn nich
kies sein Begleiter war, dass er dagegen sehr häuf
enthielt, und das Umgekehrte stellte sich für den Ma
heraus.

Mit dem erwähnten Mineral von Invorary stim
von Craigmuir (am Loch Fyne) von 4,602 spec. G
überein. Es enthielt

Schwefel	37,99
Eisen	50,87
Nickel	10,01
Kobalt	1,02
Arsen	0,04
Kupfer	Spur
Gangart	0,38

Gersdorffit (Amoibit, Nickelarsenglanz), fand s
Craigmuir-Grube in schmalen Schnüren den Nicke

eachtet, ob sich kein Schwefelwas-
elchem Falle die Bestimmung mit
gewesen wäre.
ahlenangaben lässt sich nun *zunächst*
Procent Eisen, Schwefel und Sauer-
nz) der Rückstand enthalte.
Rückstande etwa enthaltene Menge
lässt die Analyse keinen Zweifel.
zu entscheiden, in welchen Verbin-
restirenden Eisen, Schwefel und
nd hier bietet das chemische Ver-
haltepunkte wie die physikalischen

rausgesetzt, wird das Specielle bei
zu besprechen sein.
m befand sich die Mischung in einer
einem Gasleitungsrohr abgesperrten
de um ihre Achse gedreht, während
iner einfachen Spirituslampe ausge-
icht bis zum Glühen gesteigert und
n überschüssigen Schwefel zu ver-
der erhitzten Masse kein Schwefel-
, stellte ich die Erhitzung ein, ob-
hweflige Säure frei wurde. Nach
n und Entleeren der erhitzten Masse
it, um sie ganz gleichförmig zu er-
zur näheren Untersuchung derselben.
n sammtschwarzes Pulver dar und
es Eisenvitriols. Unter dem Mikro-
r schwarzen Masse noch viel unzer-
riol erkannt werden. Die schwarze
Masse zeigte im gedämpften Lichte
und war in hohem Grade magne-
er Kälte Eisenvitriol auf, sonst war
g zu bemerken; beim Kochen mit
h etwas Schwefelwasserstoff und es
Doppeltschwefeleisen. — Die in der
ene Schwefelsäuremenge passte voll-

kommen zu der von dem schwach sauren Auszug
brauchten Chamäleon-Quantum, so dass sich mit Sich
ergab, der Rückstand enthalte bloss wasserfreien Eise
und kein schwefelsaures Eisenoxyd, und zwar nicht w
als 50,84 p.C. desselben. Berechnet man die noch verb
den Mengen von Eisen und Schwefel auf Procente,
bleibt noch ein Rest, der nur Sauerstoff sein kann, we
anderer Körper vorhanden ist. — Das vorhandene
kann nun entweder ein mechanisches Gemenge von
stoffverbindungen des Eisens mit Schwefelverbindung
selben Metalls sein, oder ein Oxysulfid oder ein Geme
beiden. Ich konnte durch den Versuch bisher nic
scheiden, welcher Fall hier zutrifft, da bisher die n
chemischen Anhaltspunkte mangeln, welche hier ein
Urtheil ermöglichen würden; allein in Berücksichtig
physikalischen Eigenschaften und des chemischen Ver
möge der Rückstand bis auf weiteres in der folgend
sammenstellung der Uebersichtlichkeit wegen als e
inniges mechanisches Gemenge von Eisenoxyduloxyd m
höheren Schwefelungsstufe des Eisens angesehen werd

Nach dieser Betrachtungsweise hätte die chemisc
lyse folgendes Resultat ergeben: Oder an

	p.C.	
Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO,SO_3) .	50,84	. . . . .
Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4)	8,63	Eisen . .
Anderthalbschwefeleisen (Fe_2S_3) . . .	40,53	Schwefel .
Summa	100,00	Sauerstoff .

II. Versuch. Dieser wurde in ganz gleicher Art a
etwas kleineren Quantum angestellt; der Rückstand
ähnliche Eigenschaften wie bei Versuch I. Die Ana
derselben Art gedeutet ergab: Oder an

	p.C.	
Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO,SO_3) .	44,08	. . . . .
Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4)	3,04	Eisen . .
Siebenachtelschwefeleisen (Fe_7S_8) . .	52,88	Schwefel .
Summa	100,00	Sauerstoff .

Mit Salzsäure erwärmt entwickelte der Rückst
Schwefelwasserstoffgas.

III. Versuch. Bei diesem wurde die Mischung in einer Eprouvette mittelst der Gaslampe bei heftiger Rothglühhitze so lange erhalten, bis sich während längerer Zeit nur sehr wenig Gas entwickelte. Während des Erhitzens wurde die Röhre um ihre Achse gedreht, um nach und nach alle Theilchen der höchsten Hitze auszusetzen. Der Rückstand war schwarz und in hohem Grade magnetisch, er besass nur einen schwachen Geschmack.

Die Analyse ergab: Oder anders

	p.C.		
Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO,SO_3) .	6,88	. . . . . .	6,88
Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4)	46,15	Eisen . .	59,38
Anderthalbschwefeleisen (Fe_2S_3)	46,97	Schwefel .	21,01
Summa	100,00	Sauerstoff .	12,73
			100,00

Mit Salzsäure erwärmt, gab die Masse wenig Schwefelwasserstoffgas.

IV. Versuch. Hierbei wurde die Mischung in einem Verbrennungsrohre der höchsten Hitze, welche dasselbe, ohne zu schmelzen, aushalten konnte, ausgesetzt und, nachdem sich nur wenig schweflige Säure entwickelte, dem Erkalten überlassen. Dann wurde der Rückstand zerrieben und gut gemengt in einem anderen Verbrennungsrohre erhitzt, wobei nunmehr wenig schweflige Säure frei wurde. Es wurde darauf gesehen, dass vor der zweiten Erhitzung kein Schwefel aus dem vorderen Theile des ersten Rohres dazu komme; die Erhitzungen wurden der beschickten Länge des Rohres entlang *gleichmässig* unterhalten und nur *allmählich* gesteigert.

Der Rückstand besass eine graulich-schwarze Farbe und ergab: Oder anders

	p.C.		
Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO,SO_3) .	2,43	. . . . . .	2,43
Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4)	38,64	Eisen . .	62,11
Vierfünftelschwefeleisen (Fe_5S_4)	58,93	Schwefel .	24,80
Summa	100,00	Sauerstoff .	10,66
			100,00

V. Versuch. Bei diesem wurde der Rückstand von Versuch IV mit dem halben Volum Schwefelpulver innig gemengt und in einer Eprouvette unter stetem Drehen derselben um ihre Achse einer nicht bis zum Glühen gesteigerten Hitze

els, den Verlauf des Processes beein-
er immer *Schichten* erhitzen muss, bei
g am Boden eine andere ist als in der
erfläche, eben zufolge der ungleichen
lie Analysen der erhaltenen Rückstände
leichartiges Product zu erzielen und hat
tets mit Gemengen *einiger Endproducte*
zu thun.

Diese nicht constant bleibende Zusammensetzung macht es auch vorläufig nicht möglich, mit Sicherheit anzugeben, wofür man den Rückstand anzusehen habe. Er kann, wie bereits erwähnt, ein Gemenge sein von Eisenoxyden: Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd mit Schwefelungsstufen des Eisens; er kann aber auch chemische Verbindungen von Oxyden mit Sulfiden, d. h. Oxysulfide enthalten oder endlich ein Gemenge beider sein. Um hier mit Sicherheit entscheiden zu können, müsste man aus dem Rückstande auf irgend eine Weise solche wohl charakteristische und constant zusammengesetzte Verbindungen abscheiden können, was mir aber bisher nicht gelungen ist.

Das chemische Verhalten gegen Säuren in der Kälte und Hitze bietet ebenfalls keine *sicheren* Anhaltspunkte dar, da, um nur ein Beispiel anzuführen, ein mechanisches Gemenge von Eisenoxyduloxyd etwa mit Fe_2S_3 dasselbe Verhalten gegen Säuren zeigen *könnte*, wie eine analoge chemische Verbindung.

Allerdings könnte man aus dem Verhalten der concentrirten Salzsäure zu den Rückständen in der Kälte auf die
ziemlich beständiger Oxysulfide schliessen; denn
gebenen Deutung der Analysen, wo ich neben Eisen-
d verschiedene Schwefelungsstufen des Eisens be-
ollte man erwarten, dass selbe in der Kälte Schwe-
toffgas entwickeln sollten, da es bekannt ist, dass
dem Doppeltschwefeleisen liegenden Sulfide fein
und mit Säuren übergossen, schon in der Kälte
asserstoff entwickeln.

egen wäre zu bemerken, dass ein Körper bei An-
eines anderen oft schwieriger oder gar nicht ange-

ja selbst für sich unter Umständen ein an
igt; so wird z. B. Einfachschwefeleisen
t näher bekannten Umständen passiv.
ig die magnetischen Eigenschaften entsche
er Umstand, dass der Rückstand von Vers
isch ist und vollständig vom Magnete ge
l er die Hälfte seines Gewichts Eisenvitrio
in höchst feiner Zertheilung beigemengt ersc
ich dürfte das Verhalten der Eisenoxyde:
noxyduloxyd und Eisenoxyd beim Erhitze
r Deutung des Processes und der Endpro
n und bin ich soeben mit dem Studium des

lich muss ich noch bemerken, dass es zufol
n chemischen Processes zum Behufe der Da
wefligen Säure durch Erhitzen von entwäs
mit Schwefel räthlich erscheint, weniger Sch
, als ich ursprünglich empfahl, und zwar
ahlreicher Versuche auf 1 Th. Schwefel
zu nehmen. — In diesem Falle entsteht nur
pf, während er nach der ersten Vorsch
unter lästiger Menge auftritt, ohne dass di
er schwefligen Säure minder reichlich wür

LXXIV.

ber die Einwirkung von Zinnchlorid a Amylalkohol.

Von

A. Bauer und R. Klein.

tzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wie
Jan. Febr. 1868.)

orid verwandelt bekanntlich beim Erhitze
n Aethylalkohol in Aether und Aethylc
Rückstand von Zinnoxyd zurückbleibt. W
eberschuss von Zinnchlorid an, so destillirt

hitzt und hierauf der Röhreninhalt der Destillation u
worfen, so erhält man neben einer gelblichen Flüssi
weisse federartige Krystalle, welche sich theils aus der
sigkeit ausscheiden, theils im Destillationsrohre abs
Diese Krystalle ergaben, der Analyse unterworfen, fol
Resultate:

0,681 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung im S
stoffstrom keinen Kohlenstoff und 0,1331 Grm. W
0,4214 Grm. Substanz gaben 0,2034 Grm. $Sn\Theta_2$.

100 Th. enthalten demnach:

	Ber	Gef.
Zinn	37,5	37,9
Wasserstoff . . .	1,9	2,1

Die Zusammensetzung dieser Krystalle entspricht
der Zusammensetzung des von Casselmann beschrie
Zinnchlorids von der Formel $SnCl_4 + 3H_2\Theta$.

Die Flüssigkeit wurde nach dem Waschen mit eine
dünnten Kalilösung der fractionirten Destillation unterw
Dieselbe begann bei 40° C. zu sieden, der Siedepunkt
rasch auf 170° C. und dann langsam bis gegen 400° C
über 170° C. siedende Partie des Destillats enthält
78,8 p.C. Kohlenstoff und 15,8 p.C. Wasserstoff 4,9 p.C.
und bestand wohl aus, mit etwas Chloramylen verunrei
Polyamylenen. Der flüchtigste Theil des Destillats e
ziemlich reines Amylen und der von 100—170° C. überge
Antheil schied, mit alkoholischer Kalilösung behandelt,
liche Mengen von Chlorkalium ab und dürfte wohl haup
lich aus Amylenchlorid, $\Theta_5H_{10}Cl_2$, bestehen.

Eine genaue Trennung der einzelnen in dem De
enthaltenen Verbindungen ist indess, wegen der grosse
von verschiedenen chemischen Verbindungen, welche ge
wurden, nicht gelungen. In der That entstehen bei
Reaction neben Amylen und Amylenchlorid auch gech
Amylen, dann die polymeren Modificationen des Amyle
wohl auch kleine Mengen von gechlorten Derivaten
Der bei der Zersetzung des Zinnchlorid-Amylalkoho
sich gehende Hauptprocess dürfte somit durch folgende
chung ausgedrückt werden:

$) + SnCl_2 . H_2\Theta +$
2·
und verdünnter Kali
er hauptsächlich au
zteres jedoch in poly
ch enthält nach de
des im Destillate ge
n zur Bestätigung de
g. Uebrigens wurde
lernen, auch die Ein
studirt. Die beide
heidung eines weisse
ain. Erhitzt man da
erschuss von Amyle
re durch einige Zei
dasselbe der Destilla
n Untersuchung da
im Destillate theil
das Amylen theils i
rid übergegangen is
setzten Amylen wir
delt, so dass das mi
bei 40° C. zu siede
öher und schliesslic

rie das Chlorzink un
Amylen beim Erhitze
rwandeln.

LXXV.

Ueber das Aufsuchen von Ammoniak in thierisch Flüssigkeiten und über das Verhalten desselben in einigen seiner Verbindungen.

Von

Ernst Brücke.

(Aus den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien Jan. u. Febr. 1868.)

Die nachfolgenden Untersuchungen sind im Winter 18 bis 1867 begonnen worden. Anderweitige Arbeiten verh derten mich damals sie so weit zu führen, wie ich beabsi tigte, und später musste ich sie ganz ruhen lassen, wei in der warmen Jahreszeit zu keinen verlässlichen Result geführt haben würden. B. W. Richardson (the cause of coagulation of the blood. Astley Cooper price essay for 1 London 1858. 8°) glaubte bekanntlich gefunden zu ha dass das Blut beim Gerinnen schon bei gewöhnlicher T peratur kohlensaures Ammoniak an die Atmosphäre ab und gründete darauf eine eigene Theorie der Blutgerinn

Diese Theorie ist seitdem ausführlich widerlegt word und ausserdem haben Kühne und Strauch **), die ein vorwurfsfreieres Verfahren als Richardson anwendeten, dem Blute erst dann Ammoniak erhalten, wenn es auf m als 40° erwärmt wurde.

Nichts desto weniger giebt frisches Blut bei gewöhnli Temperatur Ammoniak ab, freilich in sehr geringer Meng

Um es nachzuweisen, wende ich folgendes Verfahren Ich nehme eine flache Dose aus Glas mit aufgeschmirgelt Deckel. An letzteren klebe ich mittelst Wachs eine wei

*) J. Lister: On a case of spontaneous gangrene from arte and on the causes of coagulation of the blood in diseases of the bl vessels: Edinburgh medical journal No. 34 (April 1858), p. 893. D selbe: Notice of further researches of the coagulation of the blo Ibid. No. 54 (Dec. 1859), p. 536.

**) Centralblatt für die medicinischen Wissenschaften, redigirt L. Hermann, 1864, S. 561.

ich mit sehr verdünnter
vorher überzeugt habe, dass
Reagens keine Spur von
abe bei späteren Versuchen
it demselben Resultate statt
hrfach auch Lösungen von
gewendet. Das Wasser, in
es Brunnenwasser sein. In
ches angewendet, das durch
sung gewonnen war. Das
hält bekanntlich mehr Am-
wässer.) Nun lasse ich in
es Hundes Blut rinnen und
ch seinen Rand behufs des
el benetzt habe. Das Ganze
Fenstertische eines Zimmers
eheizt wird. Nach Verlauf
und tröpfle auf die Scherbe
elbe weist deutlich Ammo-
em zur selben Zeit und am
ersuche, bei welchem sich
nd, bleibt, mit dem Reagens
egen geben Blutkuchen und
bracht, im Verlauf weiterer
niak ab.

inter denselben Umständen
l geringerer Menge als das
hwachen, wenn auch deut-

rens unter steter Anstellung
m auch anderswo der Am-
en.

de von mir stets nach Hadow's
Jodkalium in 10 Unzen Wasser
, als man den Niederschlag noch
Dann fügt man 6 Unzen Kali
nzu und verdünnt das ganze mit

Speichel entwickelt bedeutende Mengen von Amm und dasselbe rührt hier nicht etwa blos vom Tabakra oder von cariösen Zähnen her, denn Dr. Sigmund M., d vergangenen Winter in meinem Laboratorium arbeitet hielt aus seinem Speichel deutlich Ammoniak, obglei vollkommen gesunde Zähne hatte und sich zur Zeit de suche des Rauchens enthielt.

Auch bei directem Zusatze von Nessler'schem R zu Speichel bräunt sich derselbe stark.

Frisches Hühnereiweiss zeigt auf die obige Weise g Ammoniakentwickelung.

Harn entwickelt Ammoniak ohne allen Zusatz u gewöhnlicher Temperatur, auch wenn er entschieden reagirt. Trüber, nur schwach sauer reagirender Har wickelt solches in relativ beträchtlicher Menge.

Wenn auch an dem Vorkommen von Ammoniak in nicht mehr gezweifelt wird, so ist es doch gewiss im Augenblicke befremdend, dass eine gegen Lakmuspapie reagirende Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur niak entwickelt; aber das Auffallende verliert sich, man die Erscheinung im Zusammenhange mit andere sachen betrachtet.

Bence Jones (Proceedings of the chemical Vol. II, p. 244) fand schon im Jahre 1844, dass ammo lischer Urin, wenn er auf blauem Lakmuspapier eintro dieses röthete. Dasselbe geschah durch normalen Uri er Ammoniak im Ueberschusse zugesetzt hatte.

Eben so verhielt sich eine Lösung von harnsaure moniak in Wasser, ebenso hippursaures Ammoniak m moniak im Ueberschuss in Wasser gelöst. Ferner essig oxalsaures, salpetersaures, schwefelsaures, schwefel stoffsaures, salzsaures, benzoësaures, phosphorsaur kohlensaures Ammoniak. Kohlensaures gab die schw Spur von Roth. Die Temperatur war etwa 67,7° F.

Wenn harnsaures Ammoniak gelöst und dann die im Vacuum über Schwefelsäure verdunstet wurde, das Mikroskop im Rückstande einzelne Krystalle vo säure nach.

ish association f. 1857 Not.
, Jahresber. f. 1859, p. 118)
lsaures und phosphorsaures
niak abgeben und krystalli-
schon bei gewöhnlicher Tem-

ne Erscheinung, dass Ammo-
äuren in ihren Lösungen bei
Ammoniak verlieren, dass
e Reaction annehmen. Wenn
o viel Ammoniak setze, dass
hr röthet und sie dann bis
n Schale offen stehen lasse,
sauer, das blaue Lakmus-
uchen roth.
t, genau mit Natron neu-
ch schon im Verlaufe einer
hriebene Verfahren nach-

xalsäure erhält ihre neu-
n allmählichen Verdunsten
mmoniaks bereits heraus-
lauge auch Lakmus, wenn

ak mit so viel NH_3 ver-
ch reagirt, verliert diess
wieder und nimmt wieder

nn sie Lakmus schwach
mperatur Ammoniak ab,
leicht durch das Ness-
len kann.
ende Chlorcalciumlösung
lässt sie im offenen Ge-
t einer sehr feinen Kry-
us kohlensaurem Kalke

von kohlensaurem Am-

Nachdem sie diess gethan, nahm ich eine Probe aus ihr und setzte Nessler'sches Reagens zu. Es entstand nur der weisse, von Harnstoff herrührende Niederschlag.

Man könnte einwenden, dass diess Verfahren weniger empfindlich sei, weil der gelbbraune Niederschlag leicht durch den weissen verdeckt werden kann; man kann sich aber davor schützen, indem man das Reagens tropfenweise zusetzt. Der weisse Niederschlag entsteht dann nicht sofort; beim Zusetzen der ersten Tropfen bleibt die Flüssigkeit unverändert, wenn man aber dann ammoniakhaltiges Wasser hinzufügt, so entsteht sogleich eine gelbbraune Färbung, beziehungsweise ein gelbbrauner Niederschlag. Die relative Menge des Ammoniaks, welche sich in der Flüssigkeit befand, war also jedenfalls sehr gering im Vergleich zu derjenigen, welche sich in der auf der Porcellanscherbe befindlichen Säure angesammelt hatte, sie war so gering, dass sie sich durch das empfindlichste Ammoniakreagens, welches uns zu Gebote steht, nicht nachweisen liess.

Bei der verhältnissmässig geringen Geschwindigkeit, mit der Ammoniak und vielmehr noch kohlensaures Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen verdünnten Lösungen entweicht, führt uns diess zu der Idee, dass nicht nur die Ammoniakentwickelung, sondern vielleicht auch die Ammoniakbildung lediglich an der Oberfläche der Flüssigkeit stattfindet.

Man kann sich vorstellen, dass durch die Einwirkung des Alkalis oder der alkalisch reagirenden Salze der Zusammenhang des Harnstoffmoleküls zwar gelockert wird, dass aber die Zersetzung zunächst nur an der Oberfläche zu Stande kommt, wo den centrifugalen Tendenzen des Ammoniakmoleküls freier Raum gegeben ist.

Ich verschloss eine Lösung von Harnstoff in Aetzkali in eine zugeschmolzene Glasröhre und liess dieselbe 14 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen, dann öffnete ich sie und fügte Nessler'sches Reagens hinzu. Nun erhielt ich allerdings einen gelben Niederschlag, aber derselbe war keineswegs so tief gefärbt, wie er es hätte sein müssen, wenn sich in den 14 Tagen 336mal so viel Ammoniak gebildet und

angesammelt hätte, wie eine solche Lösung im Laufe
Stunde an die Luft abgiebt.

Die Thatsache, dass der reine Harnstoff in all
reagirenden Flüssigkeiten Ammoniak entwickelt, zei
die Trüglichkeit verschiedener zur Aufsuchung des Amm
empfohlener Methoden. Früher empfahl man die zu
suchende Substanz mit Kalilauge zu übergiessen, um zu
ob sie dann schon bei gewöhnlicher Temperatur Am
entwickelt. Aber selbst eine so stabile Verbindung,
Harnsäure, hält diese Probe nicht aus. Sie entwicke
moniak und zwar in solchen Quantitäten, dass man
Hämatoxylinpapier und auch mit gut bereitetem rothe
muspapier leicht nachweisen kann. Ich habe mich da
Harnsäure überzeugt, die ich theils umkrystallisirt,
mehrmals mit Wasser ausgekocht hatte. Später, als n
Kali fürchten gelernt hatte, schrieb man vor, es nicht
trirt, nur verdünnt anzuwenden, und endlich wurde e
die von Boussingault empfohlene *Magnesia usta* ver

Auch sie ist nicht vorwurfsfrei, da sie, wie wir o
sehen haben, mit dem Harnstoff, also voraussichtlic
noch mit vielen anderen stickstoffhaltigen Verbindung
keine Ammoniaksalze sind, Ammoniak liefert. Aber
doch vor dem Kali den sehr grossen Vorzug, dass
weniger energisch einwirkt und wegen ihrer gering
lichkeit stets nur in beschränkter Menge zur Action
während sie andererseits doch das Ammoniak, wie es
aus allen Ammoniaksalzen nach und nach vollständ
treibt. Die Menge des sich entwickelnden Ammoniak
desshalb, welche in Betracht gezogen werden muss. Z
scheidung der Frage, ob in einem Gemenge von unbe
Zusammensetzung auch Spuren von fertig gebildetem
niak enthalten seien, ist die *Magnesia usta* gleichfalls un
bar. Ich habe versucht andere Erden oder deren al
reagirende Salze der *Magnesia usta* zu substituiren, ha
nichts gefunden, was ich mit vollem Vertrauen em
könnte.

Ausgedehntere Anwendung noch als diese Erden
mir eine Flüssigkeit finden zu können, welche ich d

ıkfreien Bleizuckerlösung so
Kalilösung zusetze, dass sie
lererseits aber mit blauem
ıdringen von der direct be-
tschieden rothen Rand her-
, die unfiltrirt angewendet
Harnstoff kein Ammoniak,
ung von salpetersaurem oder
ch entweichen macht, unver-
die Lösungen dieser Salze

kann man indess auch die
ansehen, so lange man das
stoffhaltigen Verbindungen,
n etwa noch in der zu unter-
n können, nicht kennt.
jetzt, wie man entscheiden
nmoniaksalzen enthält oder
weichen lässt, lediglich Zer-
tickstoffhaltiger Substanzen
as des Hundes, keine irgend
moniaksalzen enthält, davon
such, den ich nur zweimal,
e angestellt habe, überzeugt.
en Volum reiner Bleizucker-
goss einen Theil in zwei der
Dosen, wie sie mir zur Prü-
k dienten; die übrige Flüs-
trat mit Oxalsäure, filtrirte

ort mit Nessler'schem Rea-
n, wohl aber trat eine gelbe
einige Tropfen einer sehr ver-
em Ammoniak hinzugesetzt
n der Flüssigkeit keine Sub-
r'sche Reaction hindert *).

n oder doch erschwerenden Sub-
ren. Bringt man in ammoniak-

Die Prüfung der Porcellanscherben in den Dosen zeigte gleichfalls kein Ammoniak an. Es war hiermit dem Einwande begegnet, dass vielleicht das Blut während des Filtrirens sein Ammoniak abgegeben habe, denn gab es schon mit Bleizucker gemischt kein Ammoniak ab, so konnte es noch weniger solches abgeben, nachdem noch Oxalsäure im Ueberschuss hinzugefügt war.

Das Verhalten einer Substanz gegen Nessler's Reagens kann uns auch gelegentlich als Anhaltspunkt für die Entscheidung der Frage dienen, ob dieselbe ein wahres Ammoniaksalz sei oder nicht. Für das letztere wird man sich meiner Ansicht nach entscheiden müssen, wenn die reine Substanz die Reaction nicht giebt; tritt dieselbe ein, so wird noch weiter zu untersuchen sein, ob das Ammoniak als solches in der Substanz enthalten oder ein erst durch die Einwirkung des Kali hervorgerufenes Zersetzungsproduct ist. Ich erinnere z. B. an den Streit über das Murexid, der der allgemeinen Annahme nach von Fritzsche dahin entschieden ist, das Murexid sei saures purpursaures Ammoniak. In der That kann uns heut zu Tage die Darstellung einer Reihe analoger Verbindungen, in denen das Ammonium durch einfache Metalle vertreten ist, nicht mehr genügen und eben so wenig kann für uns die Angabe noch irgend welche Bedeutung haben, dass das Murexid schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Kali Ammoniak entwickelt. Ich kann hinzufügen, dass das Murexid sogar unter der Einwirkung von kohlensaurer Magnesia Ammoniak entwickelt, aber das muss mich nach den obigen Erfahrungen immer noch zweifelhaft lassen, so lange nicht das Murexid alle Reactionen zeigt, welche den unzweifelhaften Ammoniaksalzen gemeinsam sind.

In der That verhält sich nun Murexid gegen Nessler's Reagens wesentlich anders als andere Ammoniaksalze. Es entsteht darin zunächst ein schön purpurvioletter Nieder-

---

haltigem Wasser mittelst des Nessler'schen Reagens eine Trübung hervor, so kann man sie durch Zusatz von Hühnereiweiss oder Blutserum wieder verschwinden machen, und erst wenn man das Reagens in grossem Ueberschuss zusetzt, erscheint sie wieder, oder statt ihrer eine bernsteingelbe Färbung.

ıge in einen rostbraunen, wie
gewandelt findet. Fügt man
ıe Säure (ich habe dazu theils
e verwendet), wartet bis sie
ann Nessler'sches Reagens
reichlicher rostbrauner Nie-

roskop zu Murexidkrystallen
ten lässt, so entstehen violette
Rändern. Nach und nach
hen auf, während die violetten
n man beobachten, dass im
hne alles Braun zu sehen ist.
enn man das Nessler'sche
m Wasser verdünnt, so dass
virkt.

VI.

ıaphtylamin.

fmann.

.. Akad. April 1868.)

n 10. Februar mitgetheilten
ıre und ihre Abkömmlinge**)
ı muss ich schliesslich zweier
mehrfach beschäftigt haben.
gewesen wäre, sie zum Ab-
ffen die Darstellung des der
Aldehyds durch Destillation
m ameisensauren Salze und
Cyannaphtyls in das wasser-
phtanreihe. Ich habe kleine
der Hand gehabt, allein es
ıtäten Materials anderweitige

s. Journ. 104, 65.

Umsetzungen, dass ich bis jetzt weder den Aldehyd no
Monamin habe charakterisiren können."

Ich habe seitdem Gelegenheit gehabt, zu diese
suchen zurückzukehren, und bin zunächst so glückli
wesen, durch eine kleine Modification der Darstellung
die Aminbase der Menaphtanreihe in grösserer Menge
halten.

Bekanntlich hat Herr Mendius, nachdem er das
würdige Verhalten der *Nitrile*, noch 2 Wasserstoffmole
fixiren, entdeckt hatte, den Wasserstoff *in condicione n*
auch auf die *Amide* einwirken lassen, in der Hoffnun
Sauerstoff derselben durch Wasserstoff zu ersetzen un
auf diese Weise die primären Monamine zu erhalten.
Versuche haben indessen nicht den gewünschten Erf
habt. Angesichts der grossen Schwierigkeit, mit welch
das Cyannaphtyl wasserstofft — es wurden selbst bei
dung ziemlich grosser Mengen von Cyannaphtyl und w
lang fortgesetzter Einwirkung nur äusserst geringe
von Menaphtylamin, stets aber, neben dem unzersetzt
benen Cyannaphtyl, erhebliche Quantitäten von Menap
amid und selbst von Menaphtoxylsäure erhalten — s
mir von Interesse, zu versuchen, ob das aus dem N
leicht entstehende geschwefelte Amid leichter ang
werde, als das Nitril selbst. Dieser Versuch hat zu
ganz befriedigenden Ergebnisse geführt. Versetzt m
alkoholische Auflösung von Menaphtothiamid mit Sa
so entwickeln sich beim Einstellen einer Zinkstange
reichliche Mengen von Schwefelwasserstoff. Man fä
Salzsäure und Zink, und gelegentlich auch etwas Alko
zusetzen, bis sich nur noch wenig Schwefelwassers
bindet, was immerhin einige Tage in Anspruch nimm
vermischt die Lösung alsdann mit concentrirter Natro
bis das anfangs ausgefällte Zinkoxyd sich wieder a
hat; es sammelt sich alsdann auf der wässerigen N
lösung eine getrennte, noch viel Natron enthaltende a
lische Oelschicht, welche abgehoben und im Wasserb
Entfernung des Alkohols erhitzt wird. Es bleibt ei
serige Natronlösung, auf welcher ein gelbes Oel sch

gsweise Menaphtylamin, welches aber
us der Thioverbindung zurückgebildeten
. Bei der Behandlung mit Salzsäure
k und aus der Salzsäurelösung scheidet
e auf Zusatz von Natriumhydrat im Zu-
b.

in ist eine äusserst kaustische Flüssig-
290—293° siedet. Frisch destillirt ist
ber bald eine gelbe Farbe an; sie zieht
Luft mit solcher Begierde an, dass man
efäss in das andere giessen kann, ohne
en des äusserst schwerlöslichen Carbo-

tzung der Base war durch die Theorie
gleichwohl durch die Analyse des chlor-
lzes, sowie der Platinverbindung fest-

lz krystallisirt mit der grössten Leichtig-
erlöslichen Nadeln, welche die Zusam-

$$H_{12}NCl = \left.\begin{matrix} C_{11}H_9 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N,HCl$$

Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren
tallinische Niederschlag enthält

$Cl_6 + 2[(C_{11}H_9)H_2N,HCl], PtCl_4$.

r Bildung des Menaphtylamins aus der
lie Stelle des Schwefels einfach 2 Atome
:

$S + 2HH = C_{11}H_{11}N + H_2S$.

chaften des Menaphtylamins will ich hier
usserordentliche Krystallisationsfähigkeit
n. Auch das schwefelsaure und das sal-
schwerlöslich; letzteres krystallisirt in
alpeter erinnernden Prismen. Mit Schwe-
ührung gebracht, erstarrt das Menaphtyl-
r weissen Krystallmasse. Durch Behand-

ng mit alkoholischem Natron und Chloroform entsteht d
rchtbar riechende *Formomenaphtylnitril*, welches ich etw
nauer zu untersuchen beabsichtige.

Ich habe auch versucht das *Benzylamin* aus dem *Thiobe*
id darzustellen. Dieses gelingt natürlich ebenfalls, all
sich das Benzonitril schon leichter mit Wasserstoff v
ndet, so ist hier der Vortheil weniger erheblich.

Immerhin verdient die Leichtigkeit, mit welcher d
asserstoff *in condicione nascendi* auf die Schwefelverbindung
wirkt, Beachtung. Ich beabsichtige einige der bekannter
hwefelverbindungen, namentlich die Thiosäuren der fett
d aromatischen Reihe, die Sulfocyanwasserstoffsäureäth
d zumal die durch die Einwirkung des Schwefelwasserst
f das Cyan entstehenden Körpers in der angedeuteten Ri
ng zu untersuchen.

Schliesslich will ich nicht unerwähnt lassen, das
t meiner ersten Mittheilung über die Menaphtanreihe
genheit gehabt habe, die noch gebliebenen leichten Zw
er die Identität der aus dem Naphtylamin durch die E
rkung der Oxalsäure mit der aus naphtalinsulfosaur
lzen durch Behandlung mit Cyankalium dargest
fzuklären. Herr V. Merz hatte den Schmel
zteren zu 140° gefunden, während ich den der
0° beobachtet hatte. Eine von Herrn O. Olsh
m Verfahren von Merz dargestellte Probe von C
ferte bei der Behandlung mit Alkali eine Säure, w
rch dreimaliges Umkrystallisiren und schliesslich
stillation gereinigt, ebenfalls genau bei 160° schmol
s dieser Probe bereitete Menaphtoxylamid schmolz bei
ährend der früher von mir untersuchte Körper den S
nkt 204° *) zeigte. Die Identität der nach beiden M
wonnenen Körper ist somit festgestellt.

*) In der Abhandlung über die Menaphtoxylsäure (Monatsber
17) ist der Schmelzpunkt durch einen Druckfehler zu 244° angege

ısior L.

zu Wien.

rinus ex-
icht ver-
s Fraxin
n, wenig
enannten
verehrten
ien, eine
aren und
die mich
kademie
ie Unter-

ammelter
d heissen
ıkelbraun
nlich rie-
r Lösung
xyd frac-
offe durch
üssigkeit,
hlagsfrac-
ekannten
hst gutem
ıen durch
setzt und
bade und
rhaltenen
von Fall
offe abge-

rhielt so aus den ersten An
n Bleioxyd entstandenen
neben Fett, Pectin und ei
hnliche Menge einer krysta
n ich mir weitere Mitthei
n Antheilen des mit neutral
is den mit basisch essige
derschlägen, welchen sämm
kommt, erhielt ich neben ei
eines eigenthümlichen Ger
lemnächst ausführlicher be
tersuchung ich bereits been
esultate derselben folgen l
etzt man die mit basisch e
Niederschläge unter Wa
, so erhält man nach dem
lei eine schwach weing
ach genügendem Einengen
einen anfänglich flockige
n Niederschlag in nicht u
ieser wurde gesammelt un
iren und Entfärben mit T
in, stellte die Substanz,
Blätter etwas über 10 G
ien weisse, deutlich süss sc
sowohl in kaltem wie in
lich, in Alkohol aber und
sich auf Zusatz von selbst
end concentrirteren wässe
ständig abscheiden liess.
sen einer kalt gesättigten
ich grosse, völlig wasserkla
Liegen an trockener Luft
Herr Ober-Bergrath Prof.
te die dankenswerthe Fr
gebildeten Krystalle zur
: zu übernehmen und die
auszuführen. Die Resul

„Die dem monoklinen Systeme
nen als Nadeln oder tafelige
rch das Prisma ∞P und das
n Enden durch das basische
midoma P∞ begrenzt werden.
auf: die Hemipyramide $^1/_2$P2
ndflächen und dem Klinopina-
a ∞P2 als Zuschärfung der
echtwinkligen Prisma ∞P und
r Kanten, das Orthopinakoid

keln:

= 111° 39′
= 109° 26′
= 135° 18′

n Klinodiagonale, Orthodiago-

372 : 1 : 1,5602
und Klinodiagonale
38° 21′.

n Zwillinge mit oP als Zwil-
e der beiden Individuen fallen
en bilden einen Winkel von

P∞ vollkommen, weniger gut

die völlig reine Substanz bei
getrocknet verwendet wurde,

gaben 0,28925 Grm. Kohlen-
nnnnr.

gaben 0,38125 Grm. Kohlen-
Wasser.

gaben 0,31725 Grm. Kohlen-
Wasser.

die Formel $C_{12}H_{12}O_{12}$.

		Ber.	Gef.		
			I.	II.	III.
C_{12}	72	40,00	39,98	40,10	39,97
H_{12}	12	6,66	6,84	6,90	6,85
O_{12}	96	53,34	53,18	53,00	53,18
	180	100,00	100,00	100,00	100,00

Obwohl die Substanz, wie erwähnt, beim Liegen
trockener Luft verwittert, so verliert sie ihren Wasserge
hierbei doch nur sehr langsam und endlich nicht vollstä
und es gelingt erst beim länger fortgesetzten Erhitzen
100° C. bis 110° C. sie vollkommen trocken zu erhalten.
Bestimmung des Wassergehalts wurde eine Partie völlig
verwitterter Krystalle zerrieben, das Pulver zwischen Fl
papier abgepresst und endlich im Kohlensäurestrome
110° C. so lange getrocknet, bis kein weiterer Gewichts
lust bemerkbar war. Es verloren

I. 0,3975 Grm. Substanz, 0,06575 Grm. Wasser.
II. 0,2765 Grm. Substanz, 0,0456 Grm. Wasser.

Aus diesen Zahlen ergiebt sich für die wasserha
Substanz die Formel $C_{12}H_{12}O_{12} + 4aq.$ oder $C_{12}H_{16}O_{16}$.

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
$C_{12}H_{12}O_{12}$	180	83,34	—	—
4HO	36	16,66	16,54	16,59
	216	100,00		

Im Uebrigen zeigte die in Rede stehende Substanz
gendes Verhalten. Ihre Auflösung in Wasser, die völlig
tral reagirt, wird durch neutrales essigsaures Bleioxyd
getrübt. Dagegen bringt basisch-essigsaures Bleioxyd
gelatinösen weissen Niederschlag in derselben hervor.
alkalischer Kupferoxydlösung erwärmt, bewirkt sie
Reductionserscheinung, ebensowenig als sie der Alk
gährung fähig ist. Nach Beobachtungen die Herr A. W
muth, Assistent für Physik am hiesigen polytechni
Institute, mit einer $3^1/_3$-procentigen Lösung anzustelle
Güte hatte, liess sich bei Anwendung einer 15 Cm. la
Röhre keine Drehung der Polarisationsebene bemerken.
widersteht hartnäckig der Einwirkung von Säuren und
kalien und ich konnte selbst nach lange fortgesetztem

hitzen der Substanz mit Chlorwasserstoffsäure sowohl, wie
mit verdünnter Schwefelsäure, keine Veränderung derselben
wahrnehmen. Aus der für diese Substanz gefundenen Zu-
ine mit dem erwähnten übrigen Ver-
nit Bestimmtheit hervor, dass diese
in der Fleischflüssigkeit entdeckten

veniger fraglich, als derselben auch
ir Inosit charakteristisch bezeichnete
n weiteren Versuchen, die ich ge-
einer zureichenden Menge reinen
stellte und deren Resultate vielleicht
r Beitrag zur Geschichte des Inosits
l ich noch folgende erwähnen. Es
des durch Liegen an trockener Luft
vorgenommen. Es wurden zu diesem
rriebenen und zwischen Fliesspapier
rystalle, durch längere Zeit in einem
n, bei mittlerer Zimmertemperatur
Gewichtsverlust dieser betrug nach
ei Wochen 0,0275 Grm., nach fünf
ach acht Wochen 0,06 Grm. Nach
Substanz 0,0625 Grm. an Gewicht
ab, selbst nach Verlauf von weiteren
ei Gewichtsverlust mehr bemerkbar
also im Maximum 15,57 p.C., ein
nig von dem bei Erhitzen auf 110° C.
lass wohl angenommen werden kann,
p.C. fehlende Antheil des Wasser-
ygroskopische Feuchtigkeit zurück-
iese Thatsache vielleicht dahin ver-
, dass man endgiltig annimmt, die
in den Isonitkrystallen enthaltenen
hlich die Rolle von Krystallwasser,
ormel $C_{12}H_{12}O_{12} + 4aq.$ für den kry-

k.-medicin. Gesellsch. zu Würzburg 1851,
n. 54, 405.

stallisirten Inosit der mitunter noch gebrauchten $C_{12}H_{16}$(
vorzuziehen sein dürfte. Es wurde ferner der Gehalt ei
bei 10,5° C. gesättigten wässerigen Lösung des Inosits, de
spec. Gew. ich = 1,028 (Wasser = 1 gesetzt) gefunden ha
bestimmt und = 6,347 p.C. an wasserfreiem oder = 7,61 p
an krystallisirtem Inosit gefunden. Versuche, den Inosit du
Behandlung mit nascirendem Wasserstoff in eine wasserst
reichere Verbindung überzuführen oder zu spalten, mislan
vollständig und ich konnte denselben, sowohl nach lange f
gesetzter Behandlung mit Natriumamalgam in alkalisc
Lösung, als auch nach etwa 36stündiger Digestion mit Z
und verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade, immer wie
unverändert aus den betreffenden Flüssigkeiten abscheid
Es möchte mir noch erlaubt sein, bei dieser Gelegenheit da
hinzuweisen, dass dieses Vorkommen des Inosits in den Esch
blättern einen Anhaltspunkt mehr zu Schlüssen über die
stammung des im Thierorganismus vorkommenden Inosit
bieten vermag. Wie bekannt, hat Vohl*) die Identität
von ihm in den unreifen Früchten von *Phaseolus vulgaris*
gefundenen Phaseomannits mit dem Inosit**) nachgewie
Nach ihm hat W. Marmé***) nach Versuchen, die er mit
schiedenen Pflanzenauszügen angestellt hat, aus dem A
treten der Scherer'schen Reaction sich zur Annahme ve
lasst gefunden, dass der Inosit sich auch in anderen Pflan
so in den unreifen Schoten von *Pisum sativum* L., in den Früc
von *Lathyrus lens.* K., von *Robinia pseudoacacia* L., in den Kö
von *Brassica oleracea capitata* L. u. a. m. finde, eine Annah
die freilich nicht allzu berechtigt ist, da W. Marmé sie
auf das Auftreten der genannten Scherer'schen Reaction
oft unreinen Materialien gestützt, und die Ausführung
Analysen unterlassen hat, die doch um so nöthiger wären
es mindestens nicht bewiesen ist, ob die erwähnte Scher
sche Reaction oder eine ihr ähnliche nicht etwa auch ande
wenn auch nicht gerade der Kategorie der Zuckerarten
gehörigen Körpern zukommt. Trotzdem dürfte es nicht

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **101**, 50.
) Dies. Journ. **70, 489.
***) Ann. d. Chem. u. Pharm. **129**, 222.

Diese Zahlen passen ziemlich gut auf die Formel $C_{66}H$
wie sie Herr Prof. Hlasiwetz für das Quercitrin mit
aufgestellt hat.

		Ber.	Gef.	
			I.	II.
C_{66}	396	53,95	53,62	53,59
H_{34}	34	4,63	5,17	5,09
O_{38}	304	41,42	41,21	41,32
	734	100,00	100,00	100,00

Es dürfte sonach kaum einem Zweifel unterliegen
die von mir in der angegebenen Weise aus den *Fr*
Blättern dargestellte Substanz Quercitrin sei. Leider
mir bei der geringen Quantität des mir zu Gebote steh
Materials nicht möglich, eine Analyse des durch Behar
mit Salzsäure auftretenden, wie erwähnt dem Quercetin
ähnlichen Spaltungsproducts auszuführen, ebensowen
ich in der Lage war, die Bestimmung der Qualität d
der Spaltung gleichzeitig entstehenden Zuckers zu er
und so eine weitere Bestätigung für die Identität des i
stehenden Körpers mit dem Quercitrin zu erhalten.

Nach dem vollständigen Ausfällen des Blätter-In
mit neutralem und weiter mit basisch-essigsaurem Bl
resultirte eine fast wasserklare Flüssigkeit, in der
Ammon ein ziemlich massenhafter weisser Niederschl
vorgebracht wurde. Dieser wurde gesammelt und nac
lichst vollständigem Auswaschen mit Kohlensäuregas
Wasser zersetzt. Das von dem gebildeten kohlensaure
oxyd und den noch unzersetzten Antheilen des Nieder
abfiltrirte Fluidum wurde durch Behandlung mit Sc
wasserstoffgas vollständig vom Blei befreit und dann
im Wasserbade, endlich im Vacuum eingeengt. Es re
eine syrupdicke, schwach braun gefärbte Masse, aus d
nach längerem Stehen eine erhebliche Menge kleiner, na
Krystalle abschied. Diese wurden durch Abpressen v
Mutterlauge getrennt und durch wiederholtes Umkr
siren gereinigt.

Ich erhielt so aus den verwendeten 50 Pfd. B
nahezu 60 Grm. völlig reiner Substanz. Nach den de

zukommenden Reactionen blieb kein Zweifel, dass dieselbe Mannit sei, eine Annahme, die auch durch die Ergebnisse der Elementaranalyse bestätigt wurde.

0,269 Grm. Substanz, bei 100° C. im Kohlensäurestrome getrocknet, lieferten 0,38825 Grm. Kohlensäure und 0,1877 Grm. Wasser.

Ber.	Gef.
39,56	39,36
7,69	7,75
52,75	52,89
100,00	100,00

Mannits in den Blättern hat nichts
da ja dieser Körper, der ohnehin
il der Oleaceen Lindl. ist, speciell
excelsior L. durch Prof. Dr. Roch-
. Schwarz*) nachgewiesen wurde
ältnissmässig grosse Quantität be-
r sich eben in den Blättern findet.
allen getrennten Mutterlauge fand
liche, bisher nicht weiter unter-
ne nicht unerhebliche Quantität
vermochte ich in derselben nicht
weiteren Ergebnisse meiner bis-
belangt, so sei noch erwähnt, dass
etin, selbst nicht in Spuren, in den
hte. Ebenso gelang es mir nicht,
nachzuweisen. Bekanntlich hat
n ihm angegebenen Methode aus
eine geringe Menge von Chinon
be, die Gegenwart von Chinasäure
en. Da ich nun trotz des beson-
h auf das Vorkommen der China-
bisher auch nicht eine Spur dieser
hte, so dürfte, soferne das Vor-
Blättern nicht etwa an eine be-
gebunden ist, das von Stenhouse

. 87, 186; dies. Journ. 59, 206.
. 89, 248.

erhaltene Chinon seinen Ursprung möglicherweise ein
anderen in den Blättern enthaltenen Stoffe verdanken.
hoffe durch weiter anzustellende Versuche hierüber völlig
Klare zu kommen, und werde sowohl diessfalls, als auch
züglich der übrigen in den Blättern enthaltenen Stoffe, e
hohen kais. Akademie weitere Berichte, nach Thunlich
bald, vorzulegen die Ehre haben.

Im Anhange an obige Mittheilungen erlaube ich mir
zu bemerken, dass nach den Versuchen, die ich bisher
gleichfalls im Frühjahre gesammelter Rinde von *Fra*
excelsior angestellt habe, sich in dieser neben einer sehr
deutenden Menge eines harzartigen Körpers, der ein Umw
lungsproduct des Gerbstoffs zu sein scheint, eine verhält
mässig sehr geringe Quantität eines mit dem in den Blä
enthaltenen wahrscheinlich identischen Gerbstoffs f
Quercitrin konnte in der Rinde nicht nachgewiesen we
Dagegen fand ich, neben dem als Rindenbestandtheil b
sattsam bekannten Fraxin, eine deutlich nachweisbare M
von Fraxetin, das bei der mit Ausschluss energisch wirk
Agentien durchgeführten Darstellung, als in der Rinde f
gebildet vorhanden angesehen werden muss. Herr Pro
Rochleder hat bereits dieses von mir nachgewiesenen
kommens von Fraxetin in seiner Abhandlung „über
citrin"*) Erwähnung gethan.

LXXVIII.

Notizen.

1) Reduction der Oxalsäure.

Während es schon durch Schulze fest gestellt wa
bei der Behandlung der Oxalsäure mit Zink und Sch
säure Glykolsäure sich bildet, behauptete Church, das
sich auch noch eine andere der Essigsäure isomere
bilde. Diess bezweifelte A. Claus und trotz der nach
Einsprüche Church's bleibt er bei seinem Wide

*) Dies. Journ. **100**, 53.

indem er durch neue Versuche sich von der Unrichtig
der Annahme Church's überzeugt hat (Ann. d. Chem
Pharm. **145**, 253).

Die Einwirkung des Wasserstoffs geht ungemein la
sam von Statten wegen der Unlöslichkeit des oxalsauren Zi
Der Vf. zersetzte die erhaltene Lösung mit Kalkmilch
verdampfte das Filtrat. Zuerst schoss Gyps an, dann gly
saurer Kalk und zuletzt ein in kleinen Nadeln krystallisi
des Kalksalz, welches nach der vielseitigsten Untersuch
reiner essigsaurer Kalk war.

Dass Church bei seinem Verfahren keine Essigsä
t erklärlich, da er die schwefelsaure Lös
ochte. Wie er aber überhaupt zu der
en Säure gelangen konnte, ist ganz un

; der Essigsäure als letztes Reductionsproc
ürde sich schematisch so erklären, dass zu
ng von 4H an die Stelle eines Sauerstoffat

$\left\{\begin{matrix}\Theta \\ \Theta H\end{matrix}\right.$ 2 Wasserstoffatome eintreten, wodu
$\left\{\begin{matrix}\Theta \\ \Theta H\end{matrix}\right.$

H_2
ΘH
Θ entsteht und $H_2\Theta$ ausscheiden.
ΘH

wird durch die Einwirkung von 2H auf
ch 1Θ eliminirt und es entsteht unter A
$H_2\Theta$ Essigsäure $\begin{matrix}\Theta H_3 \\ | \\ C\left\{\begin{matrix}\Theta \\ \Theta H\end{matrix}\right.\end{matrix}$. Dass die Exist
Essigsäure isomeren Körpers nicht unmög
leicht aus der Glykolsäure entstehend de
t sich von selbst, aber nach den geläufi
ten würde er wahrscheinlich nicht die Eig
säure besitzen.

ht in dem Ergebniss seines Versuchs eine
gesetzmässigen Verlauf der Reductionsproc

organischer Körper, wonach die Einwirkung sich imme
die Bindung desjenigen Kohlenstoffsatoms erstreckt, we
zuerst angegriffen wurde — so lange dasselbe überhaupt
derartigen Reaction fähig ist.

---

2) Kalium-Kadmium-Eisencyanür.

Der gelblichweisse Niederschlag, den Kadmiumsal
gelbem Blutlaugensalz hervorrufen, ist nach C. Herr
nicht, wie man gewöhnlich annimmt, Kadmiumeisency
sondern enthält auch noch Kalium (Ann. d. Chem. u. P
145, 235).

Der Vf. hat den Niederschlag so lange gewasche
das ablaufende Wasser nicht mehr auf Schwefelsäure re
dann mittelst concentrirter Schwefelsäure zerlegt und
wöhnlicher Weise Kadmium als Sulfuret, Eisen als Oxy
Kalium als Sulfat bestimmt. Aus den Resultaten der A
ergab sich die Zusammensetzung

$$(2KCy + FeCy) + (2CdCy + FeCy).$$

3) Einwirkung von Wasserstoff auf Benzoglykolsäur

Wenn Benzoglykolsäure in alkalischer Lösung mi
Natriumamalgam digerirt wird, so wird sie nach R. O
eine andere Säure verwandelt, die man durch Salzsäu
ölige Masse abscheiden kann. Nebenbei bildet sich ab
wenig von anscheinend Hydrobenzoësäure, die man
Aether der öligen Masse entzieht.

Die neue Säure ist in Alkohol löslich und scheide
daraus beim Verdunsten als dickflüssige gelbliche Ma
die in Aether nicht, in Alkalien und Benzol leicht sic
und einen widrigen fäcesähnlichen Geruch besitzt. Ih
sammensetzung ist $\Theta_{18}H_{24}\Theta_7$ und die ihres Bary
$\Theta_{18}H_{22}Ba\Theta_7$. Die Lösung des letzteren giebt mit Bleiz
Zinkacetat und Silbernitrat weisse Niederschläge, mit
chlorid einen braunen; das Silbersalz scheidet beim K
Silberoxyd ab.

Die Entstehung dieser Säure veranschaulicht sich
der Gleichung

$$2\Theta_9H_8\Theta_4 + 10H - H_2\Theta = \Theta_{18}H_{24}\Theta_7.$$

re wird erklärlich, wenn
zoglykolsäure in Glykol-
uf letztere das Natrium-
Pharm. 145, 350).

'ischgalle.

ıgallen von Steinbutte,
Stör enthalten vornehm-
et glykocholsaure Salze,
hen vorzüglich Kali, in
wiegend Natron.
Untersuchung der Galle
ügt, welcher Fisch im
rden (Ann. d. Chem. u.

e, nicht fadenziehende,
üssigkeit von fischigem
bekannte Reaction giebt.
und durch Thierkohle
e gallensauren Salze als
ler bald zu einem Hauf-
)iese enthalten 3,3 p.C.
C. Natrium und nahezu

ıren vorzugsweise Tauro-
äure enthielten und die
wiegend, was nach den
n nicht der Fall zu sein

e Untersuchung überein.
an Blei gebunden, mit
eit gekocht und aus der
ture abgeschieden, das
mit Alkohol extrahirt
ng des Baryts mittelst
ırin krystallisirte. Der
lisirbare Substanz in ge-
res Glykokoll.

Die Cholsäure wurde aus Wasser krys
lysirt, sie entsprach der theoretischen Fo
Wassergehalt.

Der Aether, mittelst dessen die gallen
gefällt waren, gab beim Verdunsten ein we
und ein wenig blättrige Krystalle, wahrsche
sterin.

---

5) Ueber die Bernsteinsäure aus dem Aet

Seitdem durch Wichelhaus' Versuch
H. Müller's vermeintliche Bernsteinsäure,
propionsaurem Aether mittelst Kalihydrat g
damit isomere Säure ist, die sich augenfälli
Gährungsmilchsäure (woraus das cyanpro
bereitet wurde) steckenden Aethyliden $\begin{matrix} \text{CH} \\ | \\ \text{CH} \end{matrix}$

in der Bernsteinsäure das Radical Aethyl

andere annehmen, Aethen $\begin{matrix} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \end{matrix}$ gesucht we

Worten: die Bernsteinsäure ist Aethendicar

Nun hat aber Simpson (dies. Journ. **103**,
bewiesen, dass dennoch aus Aethylidenchl
chlorür) wirkliche Bernsteinsäure, auf analo
sein Lactylchlorür behandelte, gewonnen w
meyer, der zu demselben Resultat wie S
war, machte nun Versuche, um dem Bildung
steinsäure aus Aethylidenchlorür auf die
(Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 365).

Die Vermuthung, dass durch die hohe
welcher die Einwirkung des Cyankaliums
chlorür erst stattfindet, eine Umwandlung
Aethenchlorür herbeigeführt werde, bestä

bromür mit Cyanwasserstoff verbunden und das so gewonn
Aethenbromürcyanür mit Cyankalium in Aethencyanür
setzt ist, erst dann ist der Beweis für die Reaction bei
stehung der Bernsteinsäure geliefert. Eine von diesen bei
Reactionen hält der Vf. für viel wahrscheinlicher als die
setzung des Aethyliden- in Aethen-Cyanür.

6) Darstellung der Cellulose.

Die Angabe von Fehling's (Kolbe's organ. Chem.
dass die nach Schulze's Methode mittelst chlorsauren K
und Salpetersäure dargestellte Cellulose chlorhaltig sei,
Angabe, die von Ritter (Gmelin, organ. Chem. 4, 577)
zurühren scheint, ist nach W. Henneberg ungegründet.
resultirt vielmehr stets eine chlorfreie Cellulose, wenn
das vorher mit Wasser, Weingeist und Aether erschö
cellulosehaltige Material 12—14 Tage lang mit einem
misch von $^4/_5$ Th. chlorsauren Kalis und 12 Th. Salpeters
von 1,10 spec. Gew. bei höchstens 15° C. stehen lässt.
wäscht nach Verdünnung mit Wasser und Filtration
Rückstand mit kaltem, dann heissem Wasser und dig
ihn mit schwachem Ammoniak ($^1/_{50}$ in Wasser) bei 60
schliesslich mit Wasser, Alkohol und Aether.

So gereinigte Cellulose ist völlig chlorfrei, enthält
ein wenig Stickstoff (Reste von Albuminstoffen).

(Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 130

7) Glykokoll aus Harnsäure.

Wenn man nach Strecker (Ann. d. Chem. u. Ph
146, 142) Harnsäure mit kalt gesättigter Jod- oder Cl
wasserstoffsäure bis 160—170° erhitzt, so löst sie sich
und aus dem stark abgekühlten Rohr entweicht beim
sichtigen Oeffnen ein Strom Kohlensäure, aus der Lö
aber scheiden sich zuerst Krystalle von Jodammonium ab
in dem Filtrat davon kann man durch Kochen mit Bleio
hydrat, Entbleien des Filtrats durch Schwefelwasserstoff
Eindampfen schöne Krystalle von Glykokoll gewinnen.

Die Zersetzung der Harnsäure erklärt sich so:

$$C_5H_4N_4O_3 + 5H_2O = C_2H_5NO_2 + 3CO_2 + 3NH_3.$$

Da Kohlensäure und Ammoniak in demselben Verhältniss wie bei der Zersetzung der Cyansäure oder Cyanursäure auftreten, so kann man die Harnsäure als zusammengefügt aus *Glykokoll* und Cyansäure oder Cyanursäure ansehen, ebenso wie man die Hippursäure als Verbindung von Benzoë-

trachten pflegt. Dadurch stellt
hung zwischen Harn- und Hippur-
teristischen Auswurfsstoffen der
— heraus.
rungsmode kann man der Harn-

H — ΘΘ>NCy oder
H — ΘΘ

Θ NH>NCy.
H — ΘΘ

---

prechender Kohlenwasserstoff.

i Ruff (Ann. d. Chem. u. Pharm.
mit Natrium nach und nach ver-
wird, so bildet sich neben Chlor-
lasse, aus der durch Destillation
er und ein neuer Kohlenwasser-
Wenn letztere drei wieder vor-
geht zuerst der neue Kohlenwas-
und der Aether hinterbleibt, um
andelt zu werden. Nebenbei ent-
Chlorwasserstoff und das Chlor-

stoff siedet zwischen 68 und 71°
. = 0,702. Er besteht aus $Є_6H_{12}$.
zu einer wasserhellen Flüssig-
ture bei 160° zu einem Chlorür
iedepunkt und 0,892 spec. Gew.,
von Pelouze und Cahours iden-
es der Fall sei und ob Pelouze-
haltenes Hexylen ebenfalls homo-
i, ob das obige Chlorwasserstoff-

hexylen identisch mit Chlorhexyl sei und ob Hexyl
Hexylidenchlorür und Chlorhexyl einerlei ist, müssen
Versuche lehren.

---

9) Kohlensäuerling zu Biloves bei Nachod in Böhm

Herr Prof. Redtenbacher hat der Wiener Ak
der Wissenschaften die in seinem Laboratorium von
Dr. Gust. Müller ausgeführte Analyse des Kohlensäu
zu Biloves bei Nachod in Böhmen vorgelegt.

In 10000 Theilen des Wassers sind gelöst:

Schwefelsaures Kali	0,210
Schwefelsaures Natron	0,005
Schwefelsaures Lithion	Spuren
Chlornatrium	0,252
Chlorcalcium	0,014
Kohlensaurer Kalk	0,607
Kohlensaure Magnesia	0,042
Kohlensaurer Strontian	Spuren
Kohlensaures Eisenoxydul	0,077
Kohlensaures Manganoxydul	0,012
Thonerde	Spuren
Kieselerde	0,275
Organische Substanz	0,009
Summe der fixen Bestandtheile	1,459
Gesammtkohlensäure	20,865
Freie Kohlensäure	20,182
Halbgebundene Kohlensäure	0,322
Gebundene Kohlensäure	0,322
Stickstoff	4,116

Die ausströmenden Gase enthalten in 100 Thei
0° T. und 760 Mm. dem Volum nach

Kohlensäure	78,31
Stickstoff	21,69

Berichtigungen.

Bd. 104 S. 18 Z. 10 v. o. genug statt ganz.
„ 18 „ 10 v. u. schöne grüne Fluorescenz.
„ 27 „ 22 v. o. der bisherigen Resultate aur

Druck von Fischer & Wittig in Leipzig.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

JAHRGANG 1868.

DRITTER BAND.

LEIPZIG, 1868.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

UND

GUSTAV WERTHER,
ORD. PROF. D. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU KÖNIGSBERG.

HUNDERT UND FÜNFTER BAND.

LEIPZIG, 1868.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des hundert und fünften Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

S

I. Analyse des Meteorits von Pultusk. Von G. Werther .

II. Ueber die Meteoriten . . . .

III. Neues Meteoreisen von Mexiko . . . .

IV. Ueber einige neue Manganverbindungen. Von J. Nicklès

V. Die Cyanverbindungen des Mangans . . . .

VI. Ueber verschiedene Kohlenwasserstoffe aus dem Steinkohlentheer. Von Berthelot. . . . .

VII. Ueber die Chinongruppe . . . .

VIII. Ueber die Darstellung der Catechusäure und deren Zusammensetzung. Von Dr. Julius Löwe . . . .

IX. Zersetzung des Camphers durch Chlorzink . . . . . .

X. Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Terpentinöl und

. . . .

nd Toluol-Abkömmlinge . . . . . .

und seine Abkömmlinge . . . .

melinit . . . .

en . . . .

ranalyse . . . .

4. Ueber den Einfluss verschieden gefärbter Lichtstrahlen auf die Zersetzung der Kohlensäure durch die Pflanzen
5. Eine neue Basis, welche sich aus der Cyanwasserstoffsäure darstellen lässt . . . .
6. Abiëtit . . . .
7. Ueber die chemische Zusammensetzung der in dem Apatitsandstein der russischen Kreideformation vorkommenden versteinerten Schwämme. Von P. Kostytchef und O. Marggraf . . . .

Zweites Heft.

XIV. Mittheilungen aus dem Eldenaer physiologisch-botanischen Institute.
1. Bestandtheile und Zerlegung der Stärkemehlkörner. Von Dr. Carl Jessen . . . .
XV. Ueber Catechu und Catechugerbsäure. Von Dr. Julius Löwe . . . .
XVI. Ueber die Farbstoffe der Rhamnus-Beeren (Persischen-, Avignon- oder Gelbbeeren). Von W. Stein . . . .
XVII. Ueber die Werthbestimmung des Indigs. Von Georg Leuchs in Nürnberg . . . .
XVIII. Ueber die Bestimmung des Schwefelgehalts im Roheisen. Von Dr. Wilh. Gintl . . . .
XIX. Notizen. Von Dr. Friedrich Goppelsröder.
1. Ueber Beschwerung der Seide . . . .
2. Zusammensetzung gepressten Torfs aus der Schweiz .
3. Gehalt einer gypsreichen Quelle auf dem Gute Dürrenberg bei Laugenbruck in Baselland . . . .
4. Ueber das in Basel verkäufliche Arrow-Root . . . .
5. Ueber die Giftigkeit gefärbter Oblaten . . . . . .
XX. Notizen.
1. Ueber die Nadeln von *Abies pectinata* . . . .
2. Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers .
3. Melopsit . . . .

Seite

gewisser organischer Substanzen in

. . . . 127

sonits 128

Drittes Heft.

Mittheilungen über Kohlenwasserstoffe. Von J. Fritzsche 129

Ueber das ätherische Oel und den giftigen Bestandtheil der Wurzel von *Cicuta virosa*. Von Dr. A. H. van Ankum 151

Ueber substituirte Alkohole und Aldehyde. Von F. Beilstein und A. Kuhlberg 168

Notizen.

1. Neue Derivate des Thiosinnamins 182
2. Ueber den Einfluss der Kalidüngung auf Zuckerrüben 183
3. Eine Isomerie der Cyanäther 184
4. Ueber die aus den Aldehyden sich bildenden Monamine 184
5. Ueber den Caproylalkohol aus Ricinusöl 186
6. Neue Derivate des Acetons 187
7. Zur Kenntniss des Chlorbleis 188
8. Verbrennung von Wasserstoff und Kohlenoxyd unter hohem Druck 189
9. Ueber Nitroglykose 191
10. Analyse des Cornwallites 191
11. Kaliumeisencyanür und Chloressigäther 192

Viertes Heft.

Titrirung des Kupfers. Von Alwin

. . . . 193

ystallisirten Spessartin von Aschaffenburg

dichte Varietät von Pfitsch. Von F. v.

. . . . 195

Almandin aus Nord-Columbien. Von F.

. . . . 197

XXVIII. Mittheilungen von C. F. Schönbein.
1. Ueber das Vorkommen des thätigen Sauerstoffs in organischen Materien . . . .
2. Ueber die Umwandlung der Nitrate in Nitrite durch Conferven und andere organische Gebilde . . . .
3. Ueber einige chemische Eigenschaften der Pflanzensaamen . . . .
4. Ueber das empfindlichste Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd . . . .
5. Ueber das Verhalten des Malzauszugs und der Blutkörperchen zu dem in den Camphenen, fetten Oelen u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoff .
6. Ueber das Verhalten der Aldehyde zum gewöhnlichen Sauerstoff . . . .
7. Ueber das Verhalten einiger organischer Materien zum Ozon . . . .
8. Ueber die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers . . . .
9. Ueber eine eigenthümliche Bildungsweise der Ameisensäure . . . .
10. Einige Angaben über das Wasserstoffsuperoxyd . .
XXIX. Beiträge zur Kenntniss des Guanidins. Von A. W. Hofmann . . . .
XXX. Neues Verfahren bei Mineralanalysen . . . .
XXXI. Mineralanalysen . . . .
XXXII. Notizen.
1. Zur Kenntniss des Nitroglycerins . . . .
2. Ueber die Chromeisensteine . . . .
3. Verbindungen des Goldes mit Silber von Kongsberg

Fünftes Heft.

XXXIII. Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther. Von A. W. Hofmann
XXXIV. Ueber die chemische Constitution des Narcotins und seiner Zersetzungsproducte . . . .

Seite

L. Zur Kenntniss des Thalliums 343
LI. Ueber einige Kobaltamine 344
LII. Ueber das Rhodium 350
LIII. Einige Doppelsalze des Antimon- und Arsenfluorids . 355
LIV. Spectralreactionen verschiedener Flüssigkeiten . . . 356
LV. Ueber die Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze. Von H. Hlasiwetz . . . 360
LVI. Notizen.
1. Ammoniakgehalt des Steinkohlenleuchtgases . . . 363
2. Umwandlung des Chlorjodäthylens in Glykol . . . 364

Siebentes und achtes Heft.

LVII. Ueber die Gerbsäure der Eichenrinde. Von A. Grabowski 365
LVIII. Ueber die Bestandtheile der Tormentillwurzel. Von O. Rembold 389
LIX. Ueber die Isodulcitsäure. Von G. Malin 393
LX. Zur Kenntniss des Camphers. Von G. Malin 396
LXI. Zersetzung der Camphersäure durch Aetzkali. Von H. Hlasiwetz und A. Grabowski 406
LXII. Synthese des Neurins. Von Ad. Würtz 407
LXIII. Identität des künstlichen und natürlichen Neurins. Von Ad. Würtz 409
LXIV. Neue Nitrile der Fettsäurereihe 413
LXV. Ueber das Conchinin 417
LXVI. Verhalten mehrerer Alkaloide gegen die Salze des Zinks, Quecksilbers, Zinns und Molybdäns bei Anwesenheit von Sulfocyanüren 419
LXVII. Xylolschweflige Säure und Benzol-Derivate 421
LXVIII. Ueber die quantitative Bestimmung des Jods in verschiedenen Flüssigkeiten, speciell im Harn. Von Heinrich Struve 424
LXIX. Untersuchungen über Molybdänsäure und deren Salze. Von Franz Ullik 433

I.

Analyse des Meteorits von Pultusk.

Von

G. Werther.

Am 30. Januar d. J. ging am Horizont von Königsberg ein sehr glänzendes Meteor vorüber, welches in der Nähe von Pultusk zur Erde fiel und dabei in eine grosse Anzahl Bruchstücke zerplatzte. Das Nähere darüber findet sich in Heis' Wochenschrift f. Astron., Meteor. u. Geogr. 1868, No. 9, 12, 15.

Von diesen Bruchstücken sind bisher drei in meine Hände gelangt, von denen ich das spec. Gew. bestimmte und aus zweien das Material zur chemischen Analyse entlehnte. No. I wog 9,262 Grm., No. II 7,757 Grm. und No. III 51,282 Grm.

Das eine davon war fast ganz mit einer schwarzen geflossenen Rinde umgeben, in welcher hier und da einzelne lebhaft metallglänzende weisse Punkte oder Streifen hervorleuchteten. Die anderen waren nur theilweis von der schwarzen Rinde überzogen, deren Dicke vielleicht $^1/_{10}$ Mm. betrug. Auf dem frischen Bruch zeigten sich alle drei als ein lichtgraues theils mehr, theils weniger feinkörniges Gestein, durchsprengt mit einer Menge sehr kleiner lebhaft metallisch glänzender Punkte von weisser und hellgelber Farbe, ausserdem von unregelmässigen braungelben Flecken eines matten, anscheinend verwitternden Minerals. Eines der drei Stücke hatte in der Nähe seiner Rinde lange grauweiss metallglänzende Fasern eingelagert, die aber nicht als zusammenhängende Metallfäden auszusondern waren, sondern beim Zerreiben im Mörser zu feinen Körnern zerfielen.

Der fragliche Meteorit gehört also zur Classe der aus Silicaten und Meteoreisen gemischten. Er ist nicht schwer zu pulvern, aber zu ganz feinem Pulver lässt er sich nicht zer-

die durch Salzsäure abgeschiedene Kieselsäure mit farbloser Natronlösung ausgekocht wurde, färbte sich letztere gelbbraun und die nochmals ausgefällte Kieselerde ebenfalls, letztere wurde aber beim Glühen völlig weiss. Dass nicht Schwefelgehalt die Ursache dieser Färbung war, lehrte eine besondere Prüfung der Natronlösung auf Schwefelwasserstoff und Schwefelalkali (mit Nitroprussidnatrium).

Die Versuche, aus dem gepulverten Stein das Magnetische
isslangen. Denn einerseits folgte dem Magnet
ckeleisen und Schwefeleisen auch etwas Silicat,
lieb ein Theil Schwefeleisen bei dem Unmagne-
vom Magnet ausgezogene Theil schwankte
nd 26 p.C.

'ahren der einzelnen analytischen Operationen
len Schriften der physik.-ökon. Gesellschaft zu
868, p. 34 genauer beschrieben und gebe hier
tat derselben.

chanalyse ergab folgende procentige Zusammen-

Kieselsäure . . .	36,25	
Eisen	31,07	(manganhaltig)
Nickel	1,69	
Magnesia	23,47	
Kalkerde	2,61	
Thonerde	1,22	
Natron	0,60	
Chromeisen . . .	1,30	
Schwefel	1,77	
	100,18	
Dazu	1,92	Sauerstoff für das angenommene Eisenoxydul (s. unten)
	102,10	

Spuren Kupfer, Kobalt und Kali.

el mehrerer Analysen ergab sich für

ure Zersetzbares 57,84, davon { 4,86 Schwefeleisen FeS, 21,08 Nickeleisen, 31,90 Olivin,

ure Unzersetzliches 42,16, davon { 1,30 Chromeisen, 40,86 Silicat.

Diese Bestandtheile vertheilen sich in folgender Weise

A.
- 19,39 Eisen, 1,69 Nickel } 21,08 Nickeleisen (manganhaltig)
- 4,66 Schwefeleisen,
- 12,93 Kieselsäure mit 6,716 Sauerstoff
- 14,15 Magnesia " 5,66 }
- 0,65 Kalk " 0,18 } 6,77 "
- 4,17 Eisenoxydul " 0,93 }
- Spur Thonerde.

1,30 Chromeisen,

B.
- 24,00 Kieselsäure mit 12,45 Sauerstoff
- 4,46 Eisenoxydul " 0,99 }
- 1,12 Thonerde " 0,52 }
- 2,06 Kalkerde " 0,67 } 6,08 "
- 9,32 Magnesia " 3,75 }
- 0,60 Natron " 0,15 }

Die der Rechnung zu Grunde gelegten Atomgewichte sin

Si	14,8
Fe	28
Ni	29
Mg	12
Na	23
Al	13,63
Ca	20

Wenn man die von Rammelsberg zusammengestellte Analysen von Meteoriten durchmustert, so findet man, da der von Pultusk in der Nähe derer von Borkut (Ungarn Klein Wenden (bei Nordhausen) und Blansko (Mähren) steh denn es enthalten die Steine von

	Borkut	Pultusk	Kl. Wenden	Blansko
Nickeleisen . .	21,07	21,08	22,90	20,13
Schwefeleisen . .	3,16	4,66	5,61	2,97
Chromeisen . .	0,63	1,30	1,04	0,63
Silicate	75,14	73,45	70,45	76,27

In Bezug auf die procentige Zusammensetzung des i ihm enthaltenen Nickeleisens hat der Pultusker Meteorit a meisten Aehnlichkeit mit denen von Bremervörde, Ohab Mezö-Madaras; es enthalten nämlich die Steine von

	Pultusk	Bremervörde	Ohaba	Mezö-Madaras
Eisen . . .	91,99	91,96	92,24	92,35
Nickel . . .	8,01	8,04	7,76	7,40
Kobalt . . .	Spur	Spur	—	0,25
Kupfer . . .	Spur	—	—	—

Eisen mit Spuren Kupfer und Phosphor	95,54
Nickel mit Spuren Kobalt	4,41

Die Abweichungen dieser Angaben von den meinigen nd im Ganzen nicht sehr erheblich und treffen am meisten en Metallbestandtheil, den ich, wie oben angeführt, nicht urch den Magnet zu isoliren vermochte. Eine Analyse de eiden Silicate scheint Herr **Wawnikiewicz** nicht angestell ı haben.

Schliesslich verfehle ich nicht, Sr. Magnificenz dem Herrn ector der Universität Warschau hierdurch öffentlich meinen ank für seine Sendung auszusprechen, da diese mir da laterial zu weiteren genaueren Analysen und Ausfüllung de ücken meiner ersten Beobachtungen gewährt.

II.

Ueber die Meteoriten.

Daubrée hat in der Adresse an die Jahresversamm ıng der geologischen Gesellschaft 1867 einige Resultate übe ynthetische Versuche betreffend die Meteorite mitgetheilt.

Er suchte zunächst Meteoreisen nachzuahmen, nament ch solches, welches die **Widmannstätt**'schen Figuren gu eigt. Diess gelang nicht durch blosses Schmelzen des Me eorit von Caille (Var) in einem Thontiegel, auch nicht durc chmelzen von weichem Eisen mit etwas Nickel, Einfach chwefeleisen und Silicium, obwohl das Product sehr kry tallinisch war. Als aber zu dem weichen Eisen 2—5—10 p.C 'hosphoreisen und zugleich etwas Nickel gefügt und mi twa 2 Kilogrm. operirt wurde, zeigte der anpolirte Klumpe eim Aetzen mitten in regelmässigen dendritischen Muster inien eines glänzenden Minerals in netzförmiger Gestalt.

Darnach wurden die steinigen Meteoriten nachgeahmt ıdem der Vf. gewisse Gesteine, wie Peridot, Lherzolith, lyperstheu, Basalt und Melaphyr einschmolz. Hierbei resul ırten Proben von Eisen, die in Bezug auf Zusammensetzung nd Gefüge manchen Meteoriten überaus ähnlich waren

th von Prades
ichen Meteor-
rom und Phos-

a 30 erdigen
tallinisch und
reut in einem
Si), von denen
krystallinische
ystalle bildete.
, Jonzac und
Masse. — Peri-
von Vicdessos
n der Structur

. reducirender
Eisen, welches
nern verschie-
ziehbar waren
brachte in der

Magnesiatiegel
sich das Eisen
dot und Eisen,
enso, wenn ein
Phosphor- und
as von Berze-
um-Phosphuret.
ss viele Meteo-
oxydirten Zu-
etzten Versuch,
hle nicht wohl
, die Pyropen
entstanden sein.

III.

Neues Meteoreisen von

Lawr. Smith theilt die Analy
mit, über dessen Abstammung er von
Notiz erhielt: „Vor einiger Zeit übe
Society ihre naturwissenschaftliche S
of Natural Sciences. Unter den Mine
Abtheilung mexikanischer, die Herr
hatte und neben reichen Silbererzen au
Meteoreisen, signirt native silver, Mexi
ein unversehrter Meteorit zu sein, 2 Z
hoch (in der Mitte) und flacht sich nac
mässig ab. Gewicht 3600 Grains. Die
ist hexagonal, zeigt krystallinisches G
von Säure.

Die Structur ist höchst krystallini
von $^1/_{16}$ Zoll Dicke unter einander kre
wickeln sich ausgezeichnete Widma
Spec. Gew. 7,72. Zusammensetzung

Eisen	
Nickel	
Kobalt	
Phosphor	
Schwefel, Kupfer	

Möglicher Weise ist diess ansche
doch nur ein Theil von der jüngst von
Frankreich geschickten grossen Mete
losgelöste Stücke von krystallinische
liegen bleiben, so nehmen sie das Anse
viduen an.

(Sill. Amer.

IV.

Ueber einige neue Manganverbindungen.

Von

J. Nicklès.

(Compt. rend. t. 65, p. 107.)

Fluormanganige Säure, $MnFl_2$. — Dieser Körper bildet sich 1) bei der Einwirkung von Fluorwasserstoffsäure auf Chlormanganäther. Die grüne Flüssigkeit wird in ihrem unteren wasserhaltigen Theile von der gebildeten fluormanganigen Säure braun gefärbt.

2) Wenn concentrirte Fluorwasserstoffsäure auf Mangansuperoxyd einwirkt. Letzteres löst sich darin langsam auf, ohne jedoch die angewendete Säure vollständig zu neutralisiren. Dieser Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure verdeckt aber die Reactionen der neugebildeten Fluorverbindung durchaus nicht. Die Eigenschaften derselben sind die der Superchloride; sie entfärbt Indigosolution und wird von Eisenvitriol entfärbt. Mit essigsaurem Bleioxyd giebt sie einen weissen Niederschlag, der beim Erhitzen braun wird. Brucin wird durch dieselbe geröthet; mit Anilin, Naphtylamin etc. giebt sie Färbungen.

Sie verkohlt zum Theil die Phenylsäure, indem sie die- braune harzige Masse umwandelt, welche Di- gt und die durch unterchlorigsaures Natron grün

mwart von Glykose, Gummi und anderen Kohle- sich die Fluorverbindung unverändert. In Al- löslich, mit Aether aber verbindet sie sich nur eit von Wasser. Durch viel Wasser wird die fluor- ure zersetzt. Freies oder kohlensaures Alkali iese Reaction. Ebenso wird sie durch die Chlor- der Alkalimetalle zerlegt. Unter allen diesen ildet sich Mangansuperoxyd, das in der feinen ie Flüssigkeit braun färbt. Wegen dieser leichten t könnte man glauben, dass das Mangansuper- er Fluorwasserstoffsäure gelöst sei; die folgen-

den Thatsachen beweisen aber, dass es sich hier um eine chemische Verbindung handelt.

Fluormanganigsaure Salze. — Beim Vermischen der oben genannten Flüssigkeit mit Fluorkalium erhält man einen rosenrothen Niederschlag von constanter chemischer Zusammensetzung, der bei 100° getrocknet aus gleichen Aequivalenten der Fluosäure und Fluobase zusammengesetzt ist.

Mit Fluorammonium erhält man analoge Resultate, nur ist das hierbei entstehende Product löslicher. Mit Fluornatrium entsteht nur bei Gegenwart von Alkohol ein Niederschlag.

Die Haloidsalze, die man auf diese Weise erhält, haben dieselben Eigenschaften wie die fluormanganige Säure; durch viel Wasser werden sie zersetzt. In syrupartiger Phosphorsäure lösen sie sich violett auf und verhalten sich wie Oxydationsmittel.

Sie alle zersetzen sich in der Wärme, jedoch kann man dieselben in einer wässerigen Lösung der Fluoralkalimetalle bis zum Sieden der letzteren ohne Zersetzung erhitzen. Beim Erhitzen giebt das Ammoniaksalz einen Rückstand von Oxyd und Fluorid; das Kalisalz schmilzt und verliert fluormanganige Säure. Nach längerem Schmelzen erhielt ich ein basisches Fluosalz von der Formel

$$MnFl_2 + 4KFl.$$

Dasselbe erhält man auch, wenn man Mangansuperoxyd mit Fluorkalium schmilzt.

Das Fluormanganfluorkalium wird beim Schmelzen blau, nimmt jedoch beim Erkalten wieder die rothe Farbe an. Schmilzt man es aber mit Chlorcalcium, so behält es die blaue Farbe.

Das Fluormanganfluornatrium schmilzt schwer und verliert dann für immer seine rosenrothe Farbe.

Auch mit den schweren Metallen verbindet sich die fluormanganige Säure. Die Bleiverbindung ist ein rosafarbener Niederschlag, der sich bei Gegenwart von viel Wasser bräunt. In einer concentrirten Lösung von Fluorkalium ist derselbe löslich. Die Verbindung bildet sich, wenn man fluorman-

ösung von essigsaurem

fluormanganige Säure
ı nicht, wie z. B. Anilin

fluormanganigen Säure
ederschlag, ferner die
e sich ähnlich verhielt.
tät zwischen der Säure
ır ausgeprägte zu sein.
ne zufriedenstellenden

Venn man zu einer sie-
uorammonium tropfen-
.et sich ein rosafarbenes
Eigenschaften mit den
Die Analyse jedoch
Fluor durch Sauerstoff
ach der Formel

hend den Namen Oxy-

ustellen, löst man die
eiem, mit Fluorsilicium
n wird die Flüssigkeit
ine kleine Menge Was-
ıure aufnimmt. Durch
rsetzt; in syrupartiger
f. Ueberhaupt sind die
genau so wie die der

ınd Mangansesquioxy-
en zeigen ähnlich wie
Bromverbindungen ent-
len mit den Fluobasen
nannten Verbindungen.
n und sie lassen sich
der unterscheiden.

Ich erhielt folgende Zahlen :

	$MnFl_2KFl$		$MnFlOKFl$		$Mn_2Fl_3O + 2KFl$	
	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.
Fl	46,15	46,27	33,75	33,19	35,02	35,04
Mn	22,26	22,9	24,44	24,32	25,34	25,23
K	31,58	29,90	34,66	—	35,94	36,54
O	—	—	—	—	3,68	—

Dieselben Verbindungen erhält man auch, wenn
ermangansaures Kali mit Fluorwasserstoffsäure behand
e rothe Flüssigkeit entfärbt sich unter Entweichen
zon und Abscheidung des rosenfarbigen Niederschlags.

V.

Die Cyanverbindungen des Mangans.

Die Untersuchungen, welche J. H. Eaton und R. Fit
rüber angestellt haben, weichen nicht wenig in manc
ücken von den bisherigen Angaben ab und zeigen, dass
angan in der Bildung von Doppelcyanüren sich ganz an
m Eisen verhalte, nur sind die Mangandoppelcyanide
cht zersetzlich (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 157).

Kalium-Mangancyanür, $KCy + MnCy_2$. Von den bis j
kannten Angaben über das Verhalten der Manganoxy
lze zu Cyankalium (Haidlen-Fresenius, Rammelsbe
melin, Balard) weichen die Erfahrungen der Vff. ab.
gten zu wässeriger Cyankaliumlösung (nach Liebig
itet) eine mässig concentrirte von essigsaurem Mangan
hielten einen hellgelben Niederschlag, der sich beim U
hütteln löste, wenn die Cyankaliumlösung concentrirt
tzt man weiter Mangansalz zu, so entsteht nachher
üner Niederschlag, der sich nicht wieder löst. Dieser
gleich aufs Filter gebracht und mit ausgekochtem Was
waschen, luftbeständig, man kann ihn über Vitriolöl, a
i 100° trocknen und er hat dann die obige Formel. Lä
n ihn aber in der Flüssigkeit, wo er entstand, so färbt
h allmählich braun.

In überschüssigem Cyankalium löst sich diese grüne V

[illegible] Farbe und bei Zusatz von Alkohol scheiden sich blaue glänzende Krystallblättchen aus, die man nicht aus Wasser, wohl aber aus wenig Cyankaliumlösung umkrystallisiren und in prächtigen tiefblauen durchsichtigen isolirten quadratischen Tafeln gewinnen kann. Am reichlichsten erhält man das Salz durch Eintragen festen Cyankaliums in concentrirte Manganacetatlösung und zeitweiliges Hinzufügen einiger Tropfen Wassers.

Das Salz enthält Krystallwasser, welches es sehr schnell an der Luft und im Exsiccator abgiebt und dann grauviolett wird. Es besteht frisch aus $MnCy_2.(KCy)_4 + 3H_2\Theta$ und entspricht also genau dem Blutlaugensalz $4KCy + FeCy_2 + 3H_2\Theta$.

Die blauen Krystalle lösen sich in kaltem Wasser leicht zu einer fast farbl[illegible]n klaren Flüssigkeit, die bald nachher [illegible] grünen Niederschlag des vorigen Salzes [illegible]egt sich also $4KCy + MnCy_2$ in $3KCy$ [illegible]h. ebenso wie das gelbe Blutlaugensalz bei der Blausäurebereitung. Siedendes [illegible] Mangancyanürkalium sogleich unter Ab[illegible]noxydhydrat, bei Gegenwart von Cyan[illegible] — Das trockene Salz wird bei 100° [illegible] 200° in eine braune Masse verwandelt.

[illegible]serige Lösung giebt mit vielen Metall[illegible]erschläge, die meist leicht veränderlich [illegible]lt aus der frischen Lösung des blauen [illegible]ig weissen Niederschlag, Schwefelalkalien [illegible]r Zeit Schwefelmangan nieder.

[illegible]yanid, $3KCy + MnCy_3$, scheidet sich aus [illegible]kaliumhaltigen Lösung der an der Luft [illegible]ystalle (s. oben) in grossen granatrothen [illegible] Zusammensetzung, wie Rammelsberg [illegible]m rothen Blutlaugensalz isomorph und [illegible]lieses, nur reicht beim blauen Mangan[illegible]ende Einfluss der Luft hin, während das [illegible] kräftigerer Oxydationsmittel bedarf. Die [illegible]ung des blauen Mangancyanür-Kaliums [illegible]alium durch kochendes Wasser beruht [illegible] Wasserzersetzung.

Natrium-Mangancyanür bildet sich auf ganz analo
wie das Kaliumsalz. Die aus concentrirter Lösung ansch
den Krystalle sind durchsichtige amethystrothe gros
taëder, $4NaCy + MnCy_2 + 8H_2\Theta$, die noch rascher
Kaliumsalz verwittern, violblau werden und sich zu
ebenso wie letzteres verhalten.

Natrium-Mangancyanid, ebenso wie das entspre
Kaliumsalz dargestellt, krystallisirt entweder in Okt
die in durchfallendem Licht blassviolett sind oder in
Prismen. Beide Formen involviren einen verschiedene
sergehalt, verwittern aber gleichmässig schnell. Wah
lich enthält das oktaëdrische Salz $4H_2\Theta$, das rothe
das wasserfreie besteht aus $3NaCy + MnCy_3$.

Ammonium-Mangancyanür. Setzt man zu Cyanam
(aus Blausäure und Ammoniak bereitet) essigsaures
so fällt zuerst ein weisser krystallinischer Niedersch
Umschütteln löslich, dann weiterhin ein grüner, N
$MnCy_2$, der im Exsiccator, aber nicht bei 100° bestä
und in Cyanammon sich zu gelber Flüssigkeit löst,
jedoch keine dem gelben Blutlaugensalz analoge Ver
zu gewinnen war. Beim Verdampfen zersetzt sich
so, dass schliesslich kaum noch Mangan in Lösung bl

Baryum-Mangancyanür scheidet sich in kleinen
Krystallgruppen ab, die Wasser enthalten und das
Exsiccator oder bei 100° rasch verlieren, in kaltem
sich lösen und nur langsam dadurch sich zersetzen.
des bei 100° getrockneten Salzes $2BaCy + MnCy_2$.

Baryum-Mangancyanid entsteht, wenn das vo
lange in der Mutterlauge verweilt. Die gelbe Lösung
verdampft eine rothe Masse ab und diese löst sich
theils wieder in Wasser, um bei freiwilligem Verdu
hellrothe Krystallmasse zu geben. Das im Exsic
trocknete Salz hat die Formel $3(BaCy_2) + 2(MnCy$

Calcium-Mangancyanür, durch Alkohol ausgefä
krystallinischer blauer Niederschlag, $2(CaCy_2) +$
demselben Verhalten wie das entsprechende B
Beim Verdunsten in überschüssiger Cyancalcium

yanidsalz, 3(CaCy$_2$) +
e krystallinische Masse

serstoffe aus dem
er.

et 507.)

I_8.

ür und das Benzol sind
toffe, welche aus letzte-
rhalten werden können.
lich Benzol enthält, so
elben. Versuche haben
Styrolen zu gewinnen,
röle yerarbeiten, bevor
behandelt worden sind.
olen um und regenerirt
erhielt auf diese Weise
teristischen chemischen
lche diesen Kohlenwas-

14.

sich von der polymeren
der einfacher durch die
Benzols und Acetylens,
let, hierauf durch eine
n und Anthracen. Die
des Toluen, Xylen und
nach ähnlicher Theorie
enzol im statu nascendi

sich Ann. de Chimie et de

auf nascirendes Formen bei der trockenen Destillation.
selbe Theorie deutet ausserdem noch auf das Cymen
Tetramethylbenzol.

Bis vor Kurzem war die Anwesenheit des Cymen in
Steinkohlentheer ohne Zweifel, man hatte dem mit di
Namen bezeichneten Körper einen bei 170° liegenden Si
punkt gegeben. Neuerdings ist durch eine Reihe von U
suchungen von Beilstein und Koegler nachgewiesen wo
dass der bei ungefähr 166° siedende Kohlenwasserstoff
den Steinkohlentheerölen identisch mit dem Cumolen, C_1
ist. Einen anderen Kohlenwasserstoff aus derselben
mit höherem Aequivalent konnten sie nicht gewinnen.

Dennoch ist in dem Steinkohlentheer wirklich Cy
vorhanden. Man kann es erhalten, wenn man fractio
Destillation mit Fällung durch Pikrinsäure verbindet, d
welche letztere das beigemengte Naphtalin entfernt wird.
ist eine bei 180° siedende Flüssigkeit, welche mit Schw
säure, Salpetersäure, Brom u. s. w. die gewöhnlichen
setzungen der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe zeigt.
seine Constitution festzustellen, wendete ich die von mi
schriebene Reductionsmethode an *). Ich erhitzte Cymen
80 Th. concentrirter Jodwasserstoffsäure auf 280°. Hierd
verwandelte es sich fast gänzlich in Decylenhydrür, C_2
das zwischen 155 und 160° siedet,

$$C_{20}H_{14} + 4H_2 = C_{20}H_{22}.$$

Durch diese Umwandlung unterscheidet sich das T
methylbenzol von den metameren Kohlenwasserstoffen
Aethylxylen, Propyltoluen u. s. w., welche nur theilwei
Decylenhydrür umgewandelt werden würden, da sich
anderer Theil zersetzt und gesättigte Hydrüre erzeugt, w
den beiden erzeugenden Kohlenwasserstoffen entsprechen

III. Naphtalinhydrür, $C_{20}H_{10}$.

Es finden sich in der That im Steinkohlentheer Kol
wasserstoffe, welche theils durch wechselseitige Einwirk
theils durch Wirkung auf den Wasserstoff entstanden
wie sich voraussehen liess, so die Derivate von den u

*) Dies. Journ. 104, 103.

Naph-

:offab-
s oder
Vasser

Stein-
dieses

rinnen,
weren
let bei
eruch,
selbst
ange-
Pikrin-

aft, es
Röhre

nahme,
anderes
Naphta-
in Ace-
le Flüs-
keit bei

wasser-
kohlen-
Alkohol
13° und
n allen
sieden-
93,5 bis
also fast

:lben Zahlen wie die Mehrzahl der pyrogenen K
erstoffe. Ich wage daher nicht eine Formel f
ren aufzustellen.

Schwefelsäure, Salpetersäure, Brom, Jod und
:en auf ähnliche Weise auf dasselbe wie auf die t
genen festen Kohlenwasserstoffe. Die Lösung in
ure ist fast ungefärbt wenn die Säure rein ist. D
t die geringste Spur einer salpetrigsauren Verbind
ng grün und mehr davon violett. Ich habe mich
t, dass die grünen, blauen und violetten Farben,
schwefelsauren Lösungen verschiedener pyrogener K
serstoffe zeigen, von der Gegenwart einer Spur sal
er Verbindungen abhängen.

Das Fluoren bildet mit Pikrinsäure eine in schönen
leln krystallisirende Verbindung, die sich in Steink
röl leicht löst, durch Alkohol aber zersetzt wird
neuen Reagens von Fritzsche *) bildet das
mboidale gelbe Blättchen, welche einen Stich ins
e zeigen. Sie sind jedoch kastanienfarben, wenn
den Kanten unter dem Mikroskop betrachtet.

Das Fluoren bildet sich bei der Zersetzung d
ch Hitze neben Anthracen und bei einigen ander
en Reactionen.

V. Acenaphten, $C_{24}H_{10}$ (Acetylonaphtalin).

Das Acenaphten ist ein schön krystallisirender
sserstoff, welchen ich in dem Steinkohlentheer
l auch künstlich durch Reaction von freiem Naph
thylen bei Rothglühhitze dargestellt habe:

$$C_{20}H_8 + C_4H_4 = C_{24}H_{10} + H_2.$$

Auch entsteht das Acenaphten durch secundä
nen bei der Einwirkung des Benzols auf Aethy
etylen. Das Verfahren, welches ich zur Darstell
enaphten aus dem Steinkohlentheer angewendet h
meiner Abhandlung beschrieben. Die Formel d
phtens wurde nach Analyse desselben und seiner
ren Verbindung $C_{24}H_{10}, C_{12}H_3(NO_4)_3O_2$ aufgestellt.

*) Dies. Journ. 101, 333.

änzende Nadeln oder Blättchen, welche
chräge Flächen tragen. Die Krystalle
erreichten einigemale eine Länge von 8—10 Cm. Der Geruch
des Acenaphtens ist ähnlich dem des Naphtalin, nur schwächer
und weniger aromatisch. Sowohl in festem als in geschmolzenem Zustand ist es dichter als Wasser von derselben Temperatur. Der Schmelzpunkt liegt bei 93°; der Siedepunkt zwischen 284 und 285°. Es ist in siedendem Alkohol leicht auflöslich; die erkaltete Lösung enthält aber nur etwa 1 p.C. Acenaphten.

Es verbindet sich mit Pikrinsäure und bildet orangegelbe Nadeln, ähnlich dem chlorchromsauren Kali. Ihre Formel ist oben angegeben.

Rauchende Schwefelsäure und selbst die gewöhnliche lösen das Acenaphten und bilden damit eine gepaarte Säure, deren Salze äusserst löslich in Wasser sind. Mit rauchender Salpetersäure erhielt ich das Binitroacenaphten, $C_{24}H_8(NO_4)_2$, welches in feinen gelben Nadeln krystallisirt, die in Alkohol fast unlöslich sind. Geschmolzenes Acenaphten wird von Natrium nicht verändert; dagegen bildet sich durch *Kalium* das Kaliumacenaphten, $C_{24}H_9K$, unter Entwickelung von Wasserstoff.

Durch Brom wird das Acenaphten heftig angegriffen;
n gewisse Vorsichtsmaassregeln beobachtet, erhält
Bromverbindung, $C_{24}H_{10}Br_6$.

Einwirkung des Jod ist die merkwürdigste. Erwärmt
naphten mit demselben über freiem Feuer oder auch
erbade, so wird der Kohlenwasserstoff in einen poly-
aunen zähen Körper umgewandelt.

wirkt also hier das Jod ähnlich wie bei dem Styrolen
reren anderen Kohlenwasserstoffen. Diese Reactionen
h mit denen vergleichen, welche das Jod auch mit
und Phosphor hervorbringt.

Jodwasserstoffsäure wird das Acenaphten über 100°
en, unter Freiwerden von Jod und Bildung eines
Hydrürs, welches bei ungefähr 270° siedet ($C_{24}H_{12}$?).
n. Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzt, entstehen aus

dem Acenaphten als Hauptproducte Naphtalinhydrür
Aethylenhydrür,

$$C_{24}H_{10} + 3H_2 = C_{20}H_{10} + C_4H_6.$$

Die grösste Wasserstoffaufnahme wird bei Anwe
von 80 Th. Jodwasserstoffsäure erzielt; man erhält b
als Hauptproduct Decylenhydrür,

$$C_{24}H_{10} + 9H_2 = C_{20}H_{22} + C_4H_6.$$

Nach den analytischen und synthetischen Versuchen
man dem Acenaphten folgende Formel ertheilen: $C_4H_2($
Es ist eine Verbindung von Naphtalin mit Acetylen,
wie das Styrolen als Verbindung von Benzol mit Acety
betrachten ist: $C_4H_2(C_{12}H_6)$. Diese Formel zeigt d
den Unterschied zwischen dem Acenaphten und dem is
Phenyl, welches aber von 2 Mol. Benzol durch Subst
des Wasserstoffs $C_{12}H_4(C_{12}H_6)$ aus $C_{12}H_4(H_2)$ sich a
Die Formel entspricht den Reactionen und der Sätti
capacität des Acenaphten nach der neuen Theorie der
tischen Körper.

VI. Anthracen, $C_{28}H_{10}$.

Mit diesem Namen bezeichne ich einen auf folgende
erhaltenen Kohlenwasserstoff. Es werden die festen K
wasserstoffe des Steinkohlentheers, welche weniger
flüchtig sind als das Naphtalin, destillirt und das übe
bis zum Siedepunkte des Quecksilbers und vielleicht ein
höher Uebergehende gesondert aufgefangen. Das P
wird wieder destillirt bis das Thermometer 350° zeigt.
grösste Theil des in der Retorte befindlichen Rückstan
steht jetzt aus Anthracen. Die Masse wird 4—5 M
leichtem Steinkohlenöl umkrystallisirt. Das letzte P
lässt man 1 Mal aus Alkohol krystallisiren. Zuletzt
mirt man den Kohlenwasserstoff aus einer Retorte, die
über den Schmelzpunkt der Masse erhitzt werden darf.
erhält auf diese Weise einen in blendend weissen rho
dalen Tafeln krystallisirten Kohlenwasserstoff, welch
mals an zwei Enden abgestumpft sind, was ihnen das An
von hexagonalen Krystallen giebt. Es besitzt im volls
reinen Zustande eine violette Fluorescenz. Sein Siede

ıds bei
, unter
vie der

ctionen
rson'-
ich von
velcher
violette
können
entheer
ändiger
mit dem
, beob-
en von
Eigen-
ier Um-
ınd des
m aber
ren aus
ten, der
liefert.
n Blätt-
sowohl
ung des
s durch
. Auch
le durch
worden

ı reinem
ınreinem
kam ich
Hydrüre
uf meine
Versuche,
tion des
ıhrt sind.

Das Vorkommen des Acenaphtens und Anthracens in de Steinkohlentheer, ebenso wie die künstliche Bildung des Ace naphtens aus freiem Naphtalin und Aethylen und die Syn these des Anthracens, theils nur aus freiem Styrolen und Benzol, theils aus Toluen allein, liefern eine neue Stütze für die von mir ausgesprochenen Gesetze, welche bei den directen und wechselseitigen Einwirkungen der Kohlenwasserstoffe gelten. Die von mir beobachteten Reactionen zwischen dem Benzol und Aethylen sind die Typen einer Menge ähnliche Reactionen, die zuerst zwischen den ursprünglichen Kohlen-wasserstoffen, aus den ersten ihrer Zersetzungsproducte, wie Styrolen, Naphtalin, Phenyl, Anthracen, Chrysen u. s. w. sich geltend machen, dann aber auch zwischen diesen neuen Kohlen-wasserstoffen selbst, welche zu zweien, zu dreien u. s. w. auf einander wirken.

VII.

Ueber die Chinongruppe.

Graebe hat durch eine Reihe von Versuchen genauere Einsicht in die Constitution des Chinons zu gewinnen gesucht und ist zu dem Resultate gelangt, dass alle Derivate am ge-nügendsten dadurch erklärt werden, dass man das Chinon als ein Benzol ansieht, in welchem 2H durch 2Θ ersetzt sind, also $C_6H_4\left\{\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}\right.$ (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 1).

Gechlortes Chinon. Die Darstellung des Chloranils*) hat der Vf. dahin verbessert, dass er krystallisirten Phenylalkohol

*) Unter *Chloranil* versteht der Vf. nach seiner ausdrücklichen Er-klärung nicht die von mir mit diesem Namen bezeichnete Verbindung, welche später als Tetrachlorchinon erkannt worden ist, sondern viel-mehr das Gemenge von Tri- und Tetrachlorchinon, welches man direct durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure auf Phenol un andere aromatische Verbindungen erhält und welches auch aus Sali erhalten wird. Der Vf. kann nicht meinen, dass auch die von mir dem Namen Chloranil belegte und mehrfach analysirte Verbindung ein Gemenge gewesen sei. Es wird daher der Name Chloranil, welc

mit 4 Th. chlorsauren Kalis mischte und das Gemenge in mit gleichem Volum Wasser verdünnte rohe Salzsäure eintrug. Bei gelindem Erwärmen bilden sich rothe Krystalle, die bei weiterem Zusatz von chlorsaurem Kali gelb werden. Diese reinigt man, nachdem sie zuvor mit Wasser gewaschen sind, durch kalten Alkohol von schmierigen Beimengungen und unterwirft sie nachher einer Scheidung, denn sie bestehen aus Tetra- und viel Tri-Chlorchinon. Die beste Methode zur Scheidung ist die Ueberführung derselben in die entsprechenden Hydroverbindungen mittelst schwefliger Säure und Auskochen der weissen Krystallmasse mit Wasser, wobei Trichlorhydrochinon in Lösung geht und die Tetraverbindung zurückbleibt. Letztere hält aber hartnäckig vom Trichlorhydrochinon zurück. Beide kann man in Tri- resp. Tetra-Chlorchinon zurück verwandeln, indem man sie mit Salpetersäure behandelt.

Tetrachlorchinon und *Phosphorchlorid*, mit gleichem Theil Phosphoroxychlorid vermengt, in zugeschmolzenen Röhren bis 200°
...t, liefern eine mit langen Nadeln durchsetzte ...eit. Letztere besteht aus Phosphoroxychlorid ..., die Krystalle aus H. Müller's Perchlorbenzol. ...; findet demnach so statt: $C_6Cl_4\Theta_2 + 2PCl_5 =$ ...$l_3 + Cl_2$.

...*chinon* und *Chloracetyl*, bis 180° erhitzt, verwan...länzende Krystalle von 245° C. Schmelzpunkt ...mmensetzung $C_6Cl_4(\Theta . C_2H_3\Theta)_2$, d. h. *Biacetyl*...*chinon*, welches ebenfalls aus Chloracetyl und ...rochinon erhalten werden kann (s. unten). Diese ...schaulicht der Vf. durch folgende Gleichungen:

$$\ldots\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}\!> + C_2H_3\Theta . Cl = C_6Cl_4\left\{\begin{matrix}\Theta . C_2H_3\Theta\\ \Theta . Cl\end{matrix}\right. .$$

$$\ldots_2H_3\Theta + C_2H_3\Theta Cl = C_6Cl_4\left\{\begin{matrix}\Theta . C_2H_3\Theta\\ \Theta . C_2H_3\Theta\end{matrix}\right. + Cl_2.$$

...bestimmte Verbindung bezeichnete, von dem Vf. zur ...es Gemenges gebraucht, wie es scheint nur aus dem ...ses Gemenge dem Chloranil ähnlich aussieht und von ... Chloranil gehalten worden ist. Erdmann.

Aus dem Trichlorchinon entsteht durch Chloracetyl auch etrachlorhydrochinonbiacetyl und diese Umwandlung wird veranschaulicht:

$$C_6Cl_3H\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right> + C_2H_3O.Cl = C_6HCl_3\left\{\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.Cl\end{matrix}\right. ;$$

$$C_6HCl_3\left\{\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.Cl\end{matrix}\right. = C_6Cl_4\left\{\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.H\end{matrix}\right. \text{ und}$$

$$C_6Cl_4\left\{\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.H\end{matrix}\right. + C_2H_3OCl = C_6Cl_4\left\{\begin{matrix}O.C_2H_3O\\O.C_2H_3O\end{matrix}\right. + HCl.$$

Chloranil in Alkohol oder Essigsäure gelöst und mit chwefliger Säure behandelt giebt nicht, wie **Hesse** anführt, thylirtes oder acetylirtes Tetrachlorhydrochinon, sondern ichts als ein Gemenge von Tri- und Tetrachlorhydrochinon, on denen ersteres vom letztern durch kochendes Wasser sich rennen lässt.

Dass die Hydrochinone als Bioxybenzole $C_6H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$ anusehen seien, dafür sprechen die Verbindungen, in denen die eiden Wasserstoffatome durch Metalle oder organische Radiale ersetzt sind. Solcher Verbindungen hat der Vf. folgende argestellt:

Kaliumtetrachlorhydrochinon, $C_6Cl_4\left\{\begin{matrix}OK\\OK\end{matrix}\right.$. Löst man Tetrahlorhydrochinon in Kalilauge, so bleibt bei Luftabschluss die Lösung farblos, sonst wird sie schnell rothbraun und geht in hloranilsaures Kali über, $(2C_6Cl_4(OK)_2 + 2H_2O + 2O = HCl + 2C_6Cl_2(OK)_2\left\{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\right.$. Wegen der leichten Veränderlicheit ist die Verbindung nicht wohl rein zu erhalten, dass sie ber obige Zusammensetzung besitzt, lehrt ihre Umwandlung urch Jodäthyl in

Tetrachlorhydrochinonbiäthyläther, $C_6Cl_4\left\{\begin{matrix}O.C_2H_5\\O.C_2H_5\end{matrix}\right.$, lange arblose Nadeln, unlöslich in Wasser, reichlich in kochendem lkohol und Aether löslich, unzersetzt flüchtig. Schmelzunkt 112°. Diese gegen Kalilauge und Salpetersäure beständige Verbindung wird durch Jodwasserstoffsäure wieder in etrachlorhydrochinon zurückgeführt, indem Jodäthyl entsteht.

Gegen Kalilauge verhält sich das Trichlorhydroch
analog wie die Tetraverbindung (s. oben) und mit Jodä
erhält man aus der Kaliverbindung

Biäthyl-Trichlorhydrochinon, $\Theta_6HCl_3\left\{\begin{matrix}\Theta\Theta_2H_5\\ \Theta\Theta_2H_5\end{matrix}\right.$, lang
68,5° schmelzende Nadeln.

Biacetyl-Trichlorhydrochinon, $\Theta_6HCl_3\left\{\begin{matrix}\Theta . \Theta_2H_3\Theta\\ \Theta . \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right.$, ent
wie die entsprechende Tetraverbindung und gleicht d
Schmelzpunkt 153°. Unverändert in langen Nadeln
mirbar.

Durch Phosphorchlorid verwandelt sich das Tri
hydrochinon in ein Gemisch von Penta- und Hexa
benzol, durch Wasserstoff im Statu nascendi scheint si
wenig Bichlorhydrochinon zu bilden, sonst bleibt es u
ändert.

Die *Chloranilsäure* Erdmann's ist nach dem Vf. Bi
bioxychinon, $\Theta_6Cl_2\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\ (\Theta H)_2\end{matrix}\right.$, denn man erhält aus ihr
Reduction Bichlortetroxybenzol, $\Theta_6Cl_2(\Theta H)_4$, d. h. K
Hydrochloranilsäure.

Durch Einwirkung von Chloracetyl verwandelt si
in $\Theta_6Cl_2(\Theta . \Theta_2H_3\Theta)_4$, d. h. *Bichlortetracetoxylbenzol*, da
Tetraoxysubstitut der aromatischen Reihe.

Chloranilsaures Kali giebt mit Phosphorchlorid
Koch schon fand, Tetrachlorchinon, $\Theta_6Cl_2\left\{\begin{matrix}\Theta_2\\ (\Theta K)_2\end{matrix}\right. + 2P$
$\Theta_6Cl_4\Theta_2 + 2P\Theta Cl_3 + 2KCl$, mit mehr als $4PCl_5$ Pe
benzol.

Die *Hydrochloranilsäure* (Bichlortetroxybenzol), g
Koch am schnellsten durch Erhitzen der Chloranilsäu
concentrirter schwefeliger Säurelösung bei 100°, ferner
Behandlung mit Zinn und Salzsäure, am langsamsten
Reduction mittelst Natriumamalgam in schwach saue
haltender Flüssigkeit. Sie krystallisirt in langen fa
Nadeln, die feucht sich schnell an der Luft schwärzen,
beständig sind. Sie löst sich leicht in warmem Wass
kohol, Aether und Essig, röthet schwach Lakmus, gi

rothe Lösung und schliess-
n Salz.
racetoxylbenzol (Tetracetyl-
beständige, farblose, in Was-
dendem Alkohol sich lösen,
tzt sublimiren. Kalte Kali-
langsam in essigsaures und

nennt der Vf. eine Verbin-
on der Chloranilsäure durch
man nicht lange genug er-
feinen schwarzen Nadeln,

H)$_2$, die durch schweflige

durch Oxydationsmittel in
gehören in die Reihe des

ns) $C_6H_4\left\{\begin{matrix}O & -O \\ OH & OH\end{matrix}\right\}C_6H_4$.

on.

auftretende Meinungsver-
ulfosäure mit organischem
oder der Schwefelsäure ab-
on entstehenden Sulfosäuren
st schwefligsauren Kalis ge-
ch noch andere Radicale in
und spricht die Ansicht über
die schweflige Säure als aus
men, in den von ihr derivi-
chwefel gebundene Wasser-
adical ersetzt finden werde;
r Constitution $OH(SO_2.OH)$
roxyl durch ein organisches

, $C_6\left\{\begin{matrix}(OH)_2 \\ Cl_2 \\ (SO_3H)_2\end{matrix}\right.$. Diese von
s Bichlorbisulfosalicylsäure,
st schon von Greiff richtig

mit 1Θ mehr versehen und in die Chinongruppe verwies
worden. Der Vf. hat sie noch einmal analysirt und
Greiff übereinstimmende Resultate erhalten. Die Entstehu
der Säure veranschaulicht die Gleichung:

$$C_6\begin{cases}\Theta_2\\ Cl_4\end{cases} + 3H(S\Theta_3K) = C_6\begin{cases}(\Theta H)_2\\ Cl_2\\ (S\Theta_3K)_2\end{cases} + 2HCl + \Theta H(S\Theta_3K$$

Thiochronsäure, $C_6\begin{cases}\Theta H\\ \Theta(S\Theta_3H)\\ (S\Theta_3H)_4\end{cases}$, erhielt Hesse durch E
tragen von Chloranil in saures schwefligsaures Kali. Es
besser, neutrales Salz anzuwenden, um die gleichzeitige
dung von der vorigen Säure möglichst zu vermeiden.
aus Wasser umkrystallisirte und mit Alkohol mehrmals
gekochte thiochronsaure Kali hat bei 130° getrocknet
Zusammensetzung $C_6HS_5K_5\Theta_{17} + H_2\Theta$ und das lufttrock
Salz enthält ausserdem noch $3H_2\Theta$. Es wird gebildet, in
aus dem Tetrachlorchinon sämmtliche Chloratome durch
$(S\Theta_3K)$ ersetzt werden und zu dem so entstandenen Prod
$C_6\begin{cases}\Theta_2\\ (S\Theta_3K)_4\end{cases}$ sich noch 1 Mol. Kalibisulfat addirt. Die o
Formel soll andeuten, dass durch den letzteren Hinzutritt
Chinonsauerstoffatome von einander getrennt werden.
Andere Salze, ausser einem leichtzersetzlichen Barytsa
konnte der Vf. zur Feststellung der Formel nicht gewin

Durch Erhitzen mit Wasser bis 140° zerfällt das t
chronsaure Kali in Kalibisulfat und hydrochinonbisulfosa
Kali; eben so beim Kochen mit Salzsäure oder bei Ein
kung von reducirenden Substanzen (wie Zink, Natriuma
gam). S. unten das Weitere.

Durch Einwirkung von Alkalien erhielt Hesse eut
chronsaures Kali und schwefligsaures Kali.

Die *Euthiochronsäure*, welche nach Hesse aus C_5H_4S
nach Greiff aber aus $C_6H_6S_2\Theta_{10}$ besteht, ist nach dem

$$C_6H_4S_2\Theta_{10} = C_6\begin{cases}\Theta_2\\ (\Theta H)_2\\ (S\Theta_3H)_2\end{cases}$$, d. h. *Bioxychinonbisulfosäure*, d

ein Hydrochinonderivat
bisulfosäure).
: gewöhnlich mikrosko-
Krystalle, $C_6K_4S_2O_{10}$ +
khalten.
ken $4H_2O$ enthält und
r $1H_2O$ verliert, wird bei
s amorpher gelber Nie-
1 krystallinisch.
nichts am Gewicht und
$_4S_2O_{10}$. Es ist schwer

euthiochronsäure), bildet
ochronsaurem Kali mit
Lösung liefert beim Ver-
$_6\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\(SO_3K)_2\end{matrix}\right. + H_2O$, des
e gewonnen, sofort gelb-
dig, in heissem Wasser
Die Lösungen werden an
die Nitrate des Silbers
m sie wieder in euthio-
Natronsalz, $C_6\left\{\begin{matrix}(OH)_4\\(SO_3Na)_2\end{matrix}\right.$
Lösung in Prismen aus

en angegebene Weise aus
schieden von der durch
lsäure gewonnenen, die
sulfosäure zu bezeichnen

erhält man durch Zer-
vefelwasserstoff und Ein-
n, zerfliesslichen Tafeln,

m in Aether löslich und

Das *Kalisalz*, $C_6H_4K_2S_2\Theta_8 + 4H_2\Theta$, scheidet sich i
zenden erkennbaren zolllangen Prismen oder Tafeln a
im Exsiccator verwittern und sich gänzlich entwässe
heissem Wasser sehr leicht, in kaltem weniger lös
Alkohol unlöslich, fällen sie Baryt- und Kalksalze nich
salze weiss, reduciren Quecksilberchlorid zu Chlorür,
salze zu Metall und Quecksilberoxydulnitrat zu Quec
— Das *Kalksalz* ist in Wasser sehr löslich und krys
in Tafeln.

Trichlorhydrochinonsulfosäure, $C_6\begin{cases}(\Theta H)_2\\ Cl_3\\ S\Theta_3H\end{cases}$, erhält ma

Zersetzen ihres Bleisalzes mittels Schwefelwassersto
krystallisirt im Exsiccator in langen Nadeln, die l
Alkohol und Aether sich lösen, an feuchter Luft zer
und mit Eisenchlorid sich blau färben.

Ihr *Kalisalz*, $C_6H_2Cl_3K\Theta_5 + H_2\Theta$, welches ma
Erhitzen von Trichlorchinon mit neutralem oder saure
sulfit erhält, schiesst in mikroskopischen Krystallen
heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und ist d
gangspunkt für die Darstellung der Säure und ihrer
Salze.

Mit Kalilauge färbt sich die Lösung des Salzes
nach einiger Zeit scheiden sich Nadeln von *monochl*

chinonsulfosaurem Kali aus. Diese bestehen aus C_6 ...

$2H_2\Theta$, lösen sich in Wasser leicht mit purpurrother F
Alkohol nicht. Mit Chlorcalcium giebt diese Lösung e
violettes unlösliches Kalksalz, mit Salzsäure gelbe K

eines sauren Kalisalzes, $C_6\begin{cases}\Theta_2\\ Cl\\ (\Theta H)_2\\ S\Theta_3K\end{cases}$, welches sich bl

Wasser löst.

Durch Zinn und Salzsäure verwandelt es sich
farbloses nicht näher untersuchtes Salz, durch Oxy

ılz der Monochlorbioxychi-

. trichlorhydrochinonsulfo-
durch Kalilauge abscheid-
s anderes als enthiochron-
nicht nur aus dem Tetra-
non direct zur Euthiochron-

—

Vfs. erstrecken sich über
g im Benzolkern die beiden
Chinon durch Θ_2 repräsen-
der Hydroxyle im Hydro-
ksichtlich dessen auf das
.bersichtlich die bekannten
den Formeln des Vfs. zu-

$_6Cl_3H(\Theta_2)$,

$\mathrm{C}_6Cl_4(\Theta_2)$,

chinon), $\mathrm{C}_6Cl_2\begin{cases}(\Theta_2)\\(\Theta H)_2\end{cases}$,

.chinon), $\mathrm{C}_6Cl_2\begin{cases}(\Theta_2)\\(H_2N)_2\end{cases}$,

doxychinon, $\mathrm{C}_6Cl_2\begin{cases}(\Theta_2)\\H_2N,\\\Theta H\end{cases}$

rbiphenylamidchinon),
$_2)$
$.HN)_2$,

ɔisulfosäure), $\mathrm{C}_6\begin{cases}(\Theta_2)\\(\Theta H)_2\\(S\Theta_3H)_2\end{cases}$,

fosäure, $\mathrm{C}_6\begin{cases}(\Theta_2)\\(\Theta H_2)\\Cl\\S\Theta_3H\end{cases}$,

Thiochronsäure, $\text{Є}_6\begin{cases}\Theta H \\ \Theta(S\Theta_3H), \\ (S\Theta_3H)_4\end{cases}$

Trichlorhydrochinon, $\text{Є}_6Cl_3H(\Theta H)_2$,

Tetrachlorhydrochinon, $\text{Є}_6Cl_4(\Theta H)_2$,

β-Hydrochinonbisulfosäure, $\text{Є}_6H_2\begin{cases}(\Theta H)_2 \\ (S\Theta_3H)_2\end{cases}$,

Bichlorhydrochinonbisulfosäure, $\text{Є}_6Cl_2\begin{cases}(\Theta H)_2 \\ (S\Theta_3H)_2\end{cases}$,

Trichlorhydrochinonsulfosäure, $\text{Є}_6Cl_3\begin{cases}(\Theta H)_2 \\ S\Theta_3H\end{cases}$,

Hydrochloranilsäure (Bichlortetroxybenzol), $\text{Є}_6Cl_2(\Theta H)_4$,

Tetroxybenzolbisulfosäure, $\text{Є}_6\begin{cases}(\Theta H)_4 \\ (S\Theta_3H)_2\end{cases}$,

Hexachlorchinhydron, $\text{Є}_6Cl_3H\begin{Bmatrix}\Theta & - & \Theta \\ \Theta H & & \Theta H\end{Bmatrix}\text{Є}_6Cl_3H$,

Octochlorchinhydron, $\text{Є}_6Cl_4\begin{Bmatrix}\Theta & - & \Theta \\ \Theta H & & \Theta H\end{Bmatrix}\text{Є}_6Cl_4$,

Tetrachlortetraoxychinhydron,

$$\text{Є}_6Cl_2(\Theta H)_2\begin{Bmatrix}\Theta & - & \Theta \\ \Theta H & & \Theta H\end{Bmatrix}\text{Є}_6Cl_2(\Theta H)_2.$$

VIII.

Ueber die Darstellung der Catechusäure und deren Zusammensetzung.

Von

Dr. Julius Löwe.

Zu den verschiedenen aus der proce
setzung der Catechusäure bereits aufge
scheint es wenig wünschenswerth noch
fügen, wenn durch diese nicht ein Ausdr
welcher sich der mit aller Sorgfalt ausge
meisten nähert und Beziehungen zur Cat
Brenzcatechin und Catechuretin u. s. w.
die erste Grundbedingung zur Erlangung

sirenden Substanz
uerst auf die Rein-
chstehend die Mit-
tzt üblich, wurde
llirten Wasser er-
kstand auf einem
harf ausgepresst;
lestillirten Wasser
d filtrirt und das
gesammelte heisse
ur Krystallisation
sich ein bräunlich
det und die über
g konnte mittelst
ennt werden. Das
engen destillirten
bade bis zur voll-
sung mit einigen
it einer Auflösung
berschusse versetzt.
ade, bis der durch
lag sich von der
wurde filtrirt und
t heissem Wasser
gesammelte hell-
rstoffgas zur Aus-
ach vollständiger
wurde der Kolben,
asserbade erhitzt,
nsäure, als auch
dichtet und eine
dem Auswaschen
nelte Filtrat war
luftdichtem Ver-
isation an einen
efähr 36 Stunden
rglänzende weisse
eit oder am Boden

des Gefässes und nach mehreren Tagen war die Krystallisa-
tion beendet. Die Catechusäure wurde dann wieder auf eine
mit Essigsäure und Wasser ausgewaschenem Filter von Lei-
wand gesammelt, mit destillirtem Wasser abgewaschen, sch
ausgepresst und noch zweimal auf dieselbe Art, immer un
Zusatz von einem Tropfen reiner Essigsäure, aus destillirt
Wasser unter Verschluss umkrystallisirt. Der anfängli
Zusatz von Essigsäure zu der mit neutralem essigsauren B
oxyd zu fällenden Lösung hat den Zweck: die Verbind
der Catechusäure mit Bleioxyd zum grössten Theile zu lö
was schon in Folge der leichten Löslichkeit der frischgefäl
Bleiverbindung durch ein schwach mit Essigsäure angesäue
Wasser zu erreichen ist, denn eine mit wenig Essigsäure
gesäuerte wässerige Lösung der reinen Catechusäure g
mit neutralem essigsauren Bleioxyd keine Fällung. Mi
lösend wirkt die Essigsäure auf die das Catechin beglei
den übrigen Stoffe. Auf mitgetheilte Art gewonnen, s
die Catechusäure, feucht ausgepresst, eine vollständig w
verfilzte Masse dar, die unter dem Mikroskope aus con
trisch gebildeten Nadeln sich zu erkennen giebt und w
unter dem Exsiccator neben Schwefelsäure zu einer
zerreiblichen, erdigen, weissen Substanz austrocknet.
Wasser übergossen, zerfällt dieselbe wieder zu einem
stallinischen weissen Brei, welcher die ganze zugesetzt
sigkeit aufsaugt. Gegen Reagentien zeigt die mit
Mengen kalten Wassers verdünnte und von dem Un
abfiltrirte Lösung folgendes Verhalten:

1) Aetzkali oder Aetznatron löst das in wenig
suspendirte Pulver anfangs völlig farblos auf, nach
Zeit bei Luftzutritt färbt sich die alkalische Flüssigk
Bildung bräunlicher Streifen immer satter gelb u
nach längerem Stehen die gelbrothe Farbe der Cate
an. Bei Neutralisation mit Essigsäure färbt sich d
leichter gelb und giebt mit Leimlösung eine bräunl
bende Ausscheidung.

2) Neutrales Eisenchlorid erzeugt in der kla
rigen Lösung der Catechusäure anfangs eine chrom
Farbe, später einen bräunlichen Niederschlag.

3) Eine Mischung von neutralem Eisenchlorid und essigsaurem Natron in schwachem Ueberschusse erzeugt eine indigblaue Lösung, welche letztere sich jedoch in Kürze trübt und nach einiger Zeit einen schwärzlichen Niederschlag ausscheidet.

4) Quecksilberchlorid erzeugt eine milchweisse, lange suspendirt bleibende Fällung, die unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure wieder verschwindet.

5) Mit essigsaurem Kupferoxyd bildet die farblose Catechusäure-Lösung anfangs nur eine schwach braune bis braunrothe Färbung, später erfolgt hingegen eine bräunliche flockige Ausscheidung.

6) Essigsaures Zinkoxyd bildet selbst nach längerem Stehen keine Fällung.

7) Salpetersaures Silberoxyd giebt anfangs keine sicht-
, später erfolgt Trübung der Auflösung unter
von metallischem Silber.

chromsaures Kali erzeugt in der Auflösung der
ald einen rothgelben Niederschlag.

les essigsaures Bleioxyd erzeugt anfangs eine
, beim Stehen citronengelb werdende Fällung,
ausgeschieden leicht in wenig Essigsäure farb-
eser Bleiniederschlag nimmt beim Auswaschen
Wasser eine lederbraune Farbe an, zeigt sich
e beständiger, wenn man ihn mit Wasser ab-
s einen schwachen Gehalt von neutralem essig-
d besitzt.

erro- und Ferridcyankalium, mit Leimauflösung,
d Brechweinstein entstehen keine Fällungen.

dem Exsiccator neben Schwefelsäure längere
te Catechusäure zeigte bei längerem Erhitzen
icht über 105° C. keine bemerkbare Farbenver-
gegen folgende Gewichtsverluste:

	I.	II.
enommene Substanz	0,9390	0,7454
Nach dem Trocknen	0,8912	0,7074
Differenz	0,0478	0,0380
p.C.	5,090	5,098

Dieser Wassergehalt ist jedoch kein constanter, bleiben die Proben längere Zeit neben Schwefelsäure st so vermindert sich auch das zwischen 100—105° en chende Wasser, wie aus nachstehenden Bestimmungen ergiebt:

	I.	II.	III.	IV.	
Genommen Substanz	0,9860	0,6756	1,2030	1,2030	1,:
Nach dem Trocknen	0,9616	0,6446	1,1570	1,1570	1,1
Differenz	0,0244	0,0310	0,0460	0,0460	0,(
p.C.	2,474	4,590	3,823	3,82	3,8

Als die Probe No. I im Gewichte von 0,8912 Grm. dem Trocknen weitere 3 Stunden im Luftbade bei 105° hitzt wurde, so wog sie darauf bei

105° = 0,8912 Grm.
120° = 0,8912 „
130° = 0,8912 „

also ergab sich beim Erhitzen bis 130° C. kein weitere wichtsverlust.

Diese Probe nach dem Erhitzen auf 130° C. besass schwach rosa Farbe und löste sich in heissem Wasser l roth auf. Ein Gewichtsverlust oder eine Gewichtszun in Folge von Oxydation konnte bei diesen Temperaturen Substanzen nicht ermittelt werden. Im Allgemeinen w beobachtet, dass eine schwache gelbliche Färbung der chusäure erst bei der Temperatur von 110° C. eintritt jedoch bei Temperaturen über 110—130° C. wenig zuni Beim Erhitzen der Catechusäure auf 200° C. tritt vollstän Zersetzung ein, die Masse färbt sich dunkelbraun, zeigt Sch zung, ist beim Erkalten porös, leicht zerreiblich und in ka und heissem Wasser ganz unlöslich. In den verschied Hand- und Lehrbüchern der Chemie ist der Schmelzpunk Catechusäure bei 217° C. angegeben (Gmelin **6**, 305; (hardt **3**, 998), in anderen bei 127° C. (Handwörterbu 2. Abth.; Kolbe **3**, 2. Abth.), letztere Angabe ist offenba Druckfehler, dessen ich hiermit Erwähnung thue. Der Schm punkt der Catechusäure liegt jedoch auch nicht bei 217 da eine Zersetzung der Säure, wie angegeben, schon bei 20 erfolgt, sondern er liegt bei 160° C. Zur Ermittelung

vurde ein Kölbchen mit einer im
Hasplatte bedeckt. In diesen Aus-
nwandiges Reagensröhrchen, wel-
ter fast zum Boden des Kölbchens
elt eine Probe der Catechusäure
r, welches mittelst eines Korkes
ı befestigt war und bis zu dessen
ːen wurde nun auf dem Sandbade
rmometer wie die zu schmelzende
uche beobachtet. Der Schmelz-
onnte so bei 160° C. festgestellt
ıelzpunkte ergiebt sich auch ein
der Catechusäure von etwas über
tt von Wasser bei dieser Tempe-
ɔben zeigen:

	I.	II.	III.
ete Substanz	0,0600	0,2282	0,0812
. . . . . .	0,0584	0,2230	0,0792
Differenz	0,0016	0,0052	0,0020
p.C.	2,666	2,191	2,465
	IV.	V	VI.
ete Substanz	0,1340	0,1554	0,2812
. . . . . .	0,1308	0,1510	0,2730
Differenz	0,0032	0,0044	0,0082
p.C.	2,400	2,831	2,915

Mittel = 2,578.

roben besassen eine gelbbraune
asser übergossen zu einer weissen
kroskope krystallinische Structur
eile als unveränderte Catechusäure
ch das Wasser stets gelblich und
theilweise Zersetzung (Oxydation)
hmelzung der Substanz zwischen
sern ausgeführt wurde. Die auf
en der Catechusäure ergaben einen
p.C., jedoch, wie bereits angeführt,
husäure, wie nachstehende Resul-

	I.	II.	III. bei 190° C.
Genommen bei 100° C. getrocknete Substanz	1,1560	0,6756	0,6446
Erhitzt auf 210° C.	1,0960	0,6446	0,6166
Differenz	0,0600	0,0310	0,0280
p.C.	5,190	4,59	4,34

Zur Feststellung der Zusammensetzung der Catechusäure wurden Proben derselben, bei 100° C. längere Zeit getrocknet, im Platinschiffchen mit reinem Sauerstoffgas neben Kupferoxyd verbrannt. Das Sauerstoffgas war durch Kalilauge gewaschen und durch ein System von Röhren gefüllt mit Stückchen von festem Aetzkali, Natronkalk, mit Schwefelsäure befeuchtetem Bimstein, Chlorcalcium und wasserfreier Phosphorsäure getrocknet. Herr Moritz Blumenthal hat diese Analysen I bis III in meinem Laboratorium mit grosser Gewissenhaftigkeit ausgeführt, zur Controle habe ich selber die Analyse No. IV noch unternommen. Die zur Analyse I und II verwendeten Mengen stammten von einer früheren, die von III und IV von einer späteren Darstellung der Catechusäure.

	I.	II.	III.	IV.
Genommen Substanz	0,2707	0,3089	0,4161	0,2630
Gefunden Kohlensäure	0,6120	0,6986	0,9424	0,5946
C	0,166909	0,19052	0,2570	0,16217
p.C.	61,658	61,676	61,766	61,662
Gefunden Wasser	0,1191	0,1343	0,1836	0,1162
H	0,013232	0,01492	0,02051	0,01291
p.C.	4,888	4,830	4,929	4,908

Nimmt man aus diesen vier übereinstimmenden Resultaten das Mittel, so erhält man in 100 Th.:

C	61,690
H	4,888
O	33,422
	100,000

Für diese procentische Zusammensetzung stimmt am besten die Formel

$$C_{32}H_{15}O_{13} \text{ oder } C_{32}H_{14}O_{12} + \text{aq.}$$

wie die nachstehende Berechnung zeigt:

		In 100 Th.	Mittel gef.
C_{32}	192	61,736	61,690
H_{15}	15	4,823	4,888
O_{13}	104	33,441	33,422
	311	100,000	100,000

Die Schmelzversuche der Catechusäure bei 160° C. ergaben im Mittel einen Verlust an Wasser = 2,578 p.C. Giebt man nun der bei 100° C. getrockneten Säure die Formel = $C_{32}H_{14}O_{12}$ + aq., so entspricht dieser Formel ein Wassergehalt von 2,893 p.C. wie folgt:

			Gef.
C_{32}	192	61,737	—
H_{14}	14	4,502	—
O_{12}	96	30,868	—
aq.	9	2,893	2,578
	311	100,000	

Die Catechusäure verändert sich im trockenen Zustande an der Luft wenig, ihre Lösungen hingegen färben sich, besonders am Lichte, leicht gelb und geben dann, wie dieses von anderer Seite bereits beobachtet wurde (Neubauer) mit Leimauflösung eine Fällung. Mit Säuren (Salz- oder Schwefelsäure) bei Luftzutritt oder Abschluss gekocht, trüben sich ihre Lösungen in Kürze und scheiden ohne Zuckerbildung in reicher Menge ein zimmtfarbenes, in Wasser und Weingeist unlösliches Pulver ab, das Catechuretin, welches unter dem Mikroskope aus lichtgelben Kugeln besteht. Zur Darstellung desselben wurde Catechin in einem Kolben mit kaltem salzsäurehaltigen Wasser übergossen und nach luftdichtem Verschluss des Kolbens mittelst eines Kautschuckstopfen, durch welchen zwei knieförmige Röhren eingelassen waren, von denen die eine mit einem Kohlensäure-Apparate, die zweite unter Wasserverschluss stand, so lange ein Strom reiner Kohlensäure eingeleitet, bis alle Luft aus dem Kolben verdrängt sein musste. Darauf wurde der Inhalt des Kolbens bis nahe zum Sieden erhitzt und längere Zeit auf dieser Temperatur erhalten. Die Flüssigkeit färbte sich sogleich gelb, trübte sich in Kürze und schied mehr und mehr in reichlicher Menge ein zimmtfarbenes Pulver von unreinem Catechuretin ab. Dasselbe wurde auf einem Filter gesammelt und längere Zeit mit heissem Wasser, zuletzt mit grösseren Mengen von heissem Weingeist abgewaschen, bis der letztere farblos ablief. Erst neben Schwefelsäure, dann bei 100° C. getrocknet, zeigte das Catechuretin folgende Zusammensetzung:

	I.	II.	III.
Genommen Substanz	0,2550	0,2364	0,2576
Gefunden CO_2	0,6012	0,5602	0,6122
C	0,16396	0,15278	0,16696
p.C.	64,298	64,627	64,852
Gefunden Wasser	0,1082	0,0978	0,1074
H	0,012022	0,010866	0,01193
p.C.	4,715	4,600	4,631

	Mittel
C	64,517
H	4,609
O	30,874
	100,000

Diesem Mittel entspricht die Formel $C_{28}H_{12}O_{10}$

			Gef
C_{28}	168	64,615	64,517
H_{12}	12	4,616	4,609
O_{10}	80	30,769	30,874
	260	100,000	100,000

ergleicht man die Formel der Catechusäure = $C_{32}H$
mit derjenigen des Catechuretins = $C_{28}H$
$C_4\ H$

ergiebt sich, dass das Catechuretin nicht allein
itt von Wasser aus der Catechusäure entsteht, w
ıgenommen wurde. Das Catechuretin scheint el
s einzige Product zu sein, welches sich beim K
äuren aus der Catechusäure bildet, wenigstens
ıch Catechugerbsäure auf, denn die von dem C
filtrirten Lösungen geben mit Leimauflösung deu
ınen, so wie weitere Producte, jedoch ohne Zuck
ieder aus der Catechugerbsäure deriviren.
heint die Catechusäure den Ausgangspunkt z
ner Reihe von Körpern, welche alle Zersetzu
n ihr sind, entstanden durch Austritt von Kohl
'asser, in ähnlicher Art also wie die Bildung v
tin. Der Catechu enthält somit ausser dem C
r Catechusäure in reicher Menge diese Zersetzu
id hoffe ich in einer später zu veröffentliche
ber Catechu diese Andeutungen ausführlicher b
önnen. — Das trockene Catechuretin ist an der
ig und erleidet selbst bei längerem Trocknen

etzkali oder Natron ver-
aunes oder violettbraunes,
:hes sich nicht in kaltem
lkohol auflöst und unter
gelagerten granatrothen
ch Zusatz von Essigsäure
e und geht mehr in die

aben Neubauer's bestä-
en Catechu des Handels
d dass eine Verschieden-
senden Säure stattfindet,
thode der Extraction, ob
r ursprünglich zu seiner

durch Chlorzink.

lie Zusammensetzung der
s mittelst schmelzenden
R. Fittig, A. Köbrich
ne Untersuchung darüber
. 145, 129).
Cahour's: der aus dem
nnene Kohlenwasserstoff
weifelsfreien Grundlagen
gende Gleichung:
$C_{10}H_{14}$.
richtig und passt nur für
phers. Vielmehr ist die
rt wenigstens noch vier
mmen in weit grösserer
usserdem entstehen aber
lere Kohlenwasserstoffe,
Destillationsantheil ent-

Wie auch die Vff. verfahren mochten, ob sie in
schmelzende Chlorzink viel oder wenig Campher, lan
oder schnell hinter einander eintrugen, ob sie bei hoher
mässiger Temperatur operirten, immer erhielten sie ei
menge zahlreicher Verbindungen und als solches wies
auch das käufliche *Cymol e camph. parat.* aus, was sie vo
Marquardt in Bonn und Trommsdorff in Erfurt be

Das flüssige Destillat, anfangs farblos, ging später d
gefärbt über und blieb klar, obwohl es noch viel unzers
Campher gelöst enthielt. Um letzteren zu zerstören,
die Destillation über Chlorzink mehrmals wiederholt.
nicht mit vollem Erfolg.

Das Destillat, der fractionirten Destillation unter
gab Producte von unter 100° bis über 200°, von dene
einige in solcher Menge resultirten, dass sie untersucht w
konnten.

1) Das *Destillat zwischen* 50—100°, überhaupt nur
im Betrag, schien Aceton zu enthalten und gab bei 80
fractionirt ein Oel, in welchem die Anwesenheit von
nicht sicher festzustellen war.

2) Das *Destillat zwischen* 108—112°, ziemlich beträc
an Menge, war anfangs farblos, wurde aber stets nach e
Zeit gelb. Es bestand wesentlich aus *Toluol*, C_7H_8, w
durch Rectification über Natrium von dem Siedepunk
bis 112° gewonnen wurde. So bereitet blieb es wass
und lieferte mit Schwefelsäure und Kalibichromat rein
zoësäure.

3) Das *Destillat zwischen* 138—143°, noch reichlich
das vorige, gab eine grosse Menge reines *Xylol*, C_8H_{10}
Siedepunkt 138—140°. Die Identität desselben mit de
Steinkohlentheers wurde durch Darstellung des krystall
Trinitroxylols von 177° Schmelzpunkt und der Terephta
$C_8H_6O_4$, festgestellt, welche letztere sich als das e
Oxydationsproduct durch Schwefelsäure und Kalibich
auswies.

In dieser Fraction war kein Aethylbenzol enthalten,
hätte die Terephtalsäure mit Benzoësäure vermischt
müssen.

Um die höher siedenden Antheile vom beigemengten Campher zu befreien, benutzten die Vff. die Eigenschaft des Natriums, sich mit Campher zu einer beständigen Verbindung zu vereinigen, destillirten nun bis gegen 200° und fractionirten das Destillat in verschiedene Theile, ohne auch hierbei Verbindungen von ganz constantem Siedepunkt gewinnen zu können. Durch eine grosse Anzahl von wiederholten Fractionirungen liessen sich noch folgende drei Verbindungen abscheiden.

4) Das *Destillat zwischen* 164—167° lieferte mit überschüssigem Brom eine fast feste Verbindung, welche abgepresst und aus Alkohol krystallisirt in langen Nadeln von 224 225° Schmelzpunkt anschoss und die Zusammensetzung des *Tribromcumols*, $C_9H_9Br_3$, besass. Dass dieser Kohlenwasserstoff identisch sei mit dem Pseudocumol des Steinkohlentheers, zeigt sich theils dadurch, dass letzteres, rein dargestellt, mit Brom eine der obigen Verbindung gleichende lieferte, theils dadurch, dass aus beiden Kohlenwasserstoffen durch Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure dieselbe Nitroverbindung entstand, nämlich *Trinitropseudocumol*, feine, in Alkohol sehr schwerlösliche Nadeln von 230° Schmelzpunkt. Dagegen konnte man aus dem Cumol des Camphers das charakteristische Monobrompseudocumol nicht gewinnen, augenscheinlich weil die verunreinigenden Nebenproducte die Krystallisation desselben verhinderten.

5) Das *Destillat zwischen* 173 und 176°, wovon der grösste Theil zwischen 174 und 175° abgezogen wurde, enthielt noch Pseudocumol und hatte ziemlich genau die Zusammensetzung des Cymols, $C_{10}H_{14}$. Er lieferte mit Brom ein wenig Tribrompseudocumol und sonst nur flüssige Bromverbindungen.

che und Bérard's, dass das Cumol aus Camallisirende Dibromverbindung gebe, bezieht bar auf unreines Material.

andlung des Kohlenwasserstoffgemenges mit elsäure, Waschen mit Wasser und kohlenerhielt man eine halbflüssige Masse, die in zuerst wenige Krystalle von Trinitropseudo. feines Krystallpulver und zuletzt Oeltropfen

ieferte. Durch wiederholtes Krystallisiren liess sich a
Iittelproduct *Trinitrocymol*, $C_{10}H_{11}N_3O_6$, in farblosen
glänzenden Blättchen gewinnen, die in kaltem Alkohol
n heissem leicht sich lösten und bei 119° schmolzen.

Die Oeltropfen, welche später erstarrten, kon
Nadeln von 69—69,5° Schmelzpunkt umkrystallisirt
und schienen aus Di- und Trinitrocymol zu bestehen.

Mittelst rauchender Schwefelsäure ging das Koh
erstoffgemisch in zwei Säuren über, deren Barytsa
gleich löslich waren. Das schwerer lösliche Salz zerset
bei 180°. Das leichter lösliche schied sich in schöne
ischen Blättchen ab und hatte die Zusammensetzung de
chwefelsauren Baryts, $Ba(C_{10}H_{13}SO_3)_2 + 3H_2O$ oder +
lie Zahl $3H_2O$ stimmt mit Sieveking's Analysen de
ler aus dem römischen Kümmelöl dargestellten Säure

Durch Schwefelsäure und Kalibichromat oxydi
las Kohlenwasserstoffgemisch leicht und gab mit V
lämpfen entweichende Essigsäure und in der Retorte
leibende unlösliche Terephtalsäure.

Auch durch Salpetersäure trat leichte Oxydation
nan erhielt eine nicht völlig zu reinigende Säure, de
ammensetzung am nächsten mit der der Toluylsäure
nentraf, die aber wahrscheinlich durch Xylylsäure
einigt war.

Um die Identität des Kohlenwasserstoffs, $C_{10}H_{14}$, a
Campher mit dem Cymol des Römisch-Kümmelöls
tellen, hat Dr. Meusel die Derivate des letzteren
ntersucht. Er erhielt aus dem bei 178—179° si
Cymol mittelst Brom nur dickflüssige Verbindungen,
chwefel-Salpetersäure Trinitrocymol von 118° Schme
Dinitrocymol und Dinitrotoluylsäure, mittelst rau
chwefelsäure die Verbindung Sieveking's und mitt
etersäure Toluylsäure, identisch mit der aus Xylol
enden, von 177° Schmelzpunkt (Cannizzaro's An
is 79° ist wohl ein Druckfehler). Daraus leuchtet d
ität beider Kohlenwasserstoffe ein.

6) Das *Destillat von* 185—188° gab bei wiederholt
ion einen Kohlenwasserstoff von 188° Siedepunkt, 0,8

ung $C_{11}H_{16}$, den die Vff.
kennzeichnet durch seine
Alkohol in prächtigen
, bei 125° schmilzt, in
nd an kochende alkoho-

delt das Laurol in eine
ig, wahrscheinlich Tri-

erdünnter Salpetersäure
e nach Abdestilliren mit
edene Art gereinigt die-
äure hat, $C_9H_{10}O_2$ und
äure genannt wird. Sie
in siedendem schwer, in
sich aus Wasser als un-
Alkohol bei freiwilligem
Schmelzpunkt 155°.

$4H_2O$, krystallisirt in
deln.

$4H_2O$, giebt prächtige
ie sich leicht in heissem

ls weisser, in siedendem
dann in kleinen Warzen

felsäure wird die Lauro-
labei viel Essigsäure.

dationsproducte zu der
erstoffe ergiebt sich für
Benzol sei, in welchem
sind. Methyl-Diäthyl-
ste es Aethyltoluolsäure
thyl-Propyl-Benzol oder
Methyl ersetzt ist. Die
andlung veranschaulicht
ymols

$$\mathrm{C_6H_3}\begin{cases}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\\ \mathrm{C_3H_7}\end{cases} + 9\mathrm{O} = \mathrm{C_6H_3}\begin{cases}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CO_2H}\end{cases} + 2\mathrm{CO_2} + 3\mathrm{H_2O};$$

Laurol — Lauroxylylsäure

$$\mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{C_3H_7}\end{cases} + 9\mathrm{O} = \mathrm{C_6H_4}\begin{cases}\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CO_2H}\end{cases} + 2\mathrm{CO_2} + 3\mathrm{H_2O}.$$

Cymol — Toluylsäure

Ein Theil des austretenden Kohlenstoffs wird indess
tändig, sondern nur zu Oxalsäure oxydirt.

Wie man sich die beschriebene Zersetzung des Camp
ie verschiedenen Kohlenwasserstoffe vorzustellen h
en Vff. unverständlich. Nur das behaupten sie, dass
der Amylalkohol die in Würtz's Versuchen mit C
auftretenden mannigfaltigen Kohlenwasserstoffe lie
verunreinigt zu sein, so auch der Campher diese
ien Kohlenwasserstoffe als reiner Campher gegeben

X.

wirkung der unterchlorigen Säure auf Terpentin und Camphor.

Die Zusammensetzung des Terpentinöls und des ihn
stehenden Camphors, deren innigste Beziehungen
e der aromatischen Körper längst feststehen, lässt
en Körper als Mittelglieder zwischen der fetten und
schen Gruppe erscheinen. Denn legt man zum Te
4H zu, so erhält man Diamylen (ein Derivat der
per), zieht man 2H ab, so ergiebt sich Cymol (aroma
per) und addirt man zu ihm $4\mathrm{H_2O}$, so hat man die
Caprinsäure, wie aus Acetylen durch $+(\mathrm{H_4O_2})$
e wird.

Ob diesen formularen Beziehungen eine wirkli
che, hat C. G. Wheeler experimentell zu erforsch
t und zwar, indem er denselben Weg wie Carius
rchloriger Säurelösung einschlug (Sill. Amer. Journ
133, p. 48).

Terpentinöl und unterchlorige Säure in verdünnter wässeriger Lösung wirken sehr schnell auf einander ein, indem ein gelbes dickes Oel auf dem Boden sich absetzt. In der wässerigen Lösung befindet sich neben Quecksilberchlorid das bemerkenswertheste Product, welches durch Eindampfen verloren geht und desshalb durch Sättigen mit Kochsalz und Ausziehen mit Aether in letzteren übergeführt werden muss. Die ätherische Lösung befreit man durch Schütteln mit wässeriger Salmiaklösung vom Chlorquecksilber und trocknet sie dann mit Chlorcalcium, worauf sie abgehoben und destillirt wird. Schliesslich hinterbleibt dann eine farblose durchsichtige klebrige Substanz, schwer in Wasser, leicht in Aether und Alkohol löslich, völlig neutral, nicht unzersetzt flüchtig und von der Zusammensetzung $\Theta_{10}H_{18}Cl_2\Theta_2$. Sie ist also das directe Additionsproduct der beiden auf einander wirkenden Substanzen nach der Formel

$$\Theta_{10}H_{16} + 2\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}\Theta = \Theta_{10}\begin{matrix}H_{16}\\H_2\end{matrix}\left\}\begin{matrix}Cl_2\\\Theta_2\end{matrix}\right..$$

Der Vf. betrachtet es als das *Dichlorhydrin des* bisher noch unbekannten 4atomigen *Terpen-Alkohols* und es besitzt die strengste Analogie mit Neuhoff's Dichlorhydrin des Naphten-Alkohols. Der Zusammensetzung nach könnte man jenes Product auch für Bichlorcaprinsäure halten, aber dagegen sprechen die chemischen Reactionen, namentlich die Zersetzbarkeit der alkoholischen Lösung mit Silbernitrat.

Den zu jenem Dichlorhydrin gehörigen Alkohol auf die jetzt gewöhnlichen Weisen aus ihm zu erhalten, gelang durchaus nicht. Dagegen gewann der Vf. mittelst Natrium einen Abkömmling, der unlöslich in Wasser, löslich in Aether und Alkohol, die Eigenschaften einer Säure von der Zusammensetzung $\Theta_{10}H_{16}\Theta_3$ besass. Nach den unkrystallisirbaren Blei-, Silber- und Kupfer-Salzen hat die Basicität nicht festgestellt werden können und die Säure selbst, welche der Vf. *Hydrophoronyl-* oder *Oxycamphinsäure* zu nennen vorschlägt, ist ebenfalls nicht im krystallisirten Zustande, sondern als braunes Oel analysirt. Augenscheinlich ist diese Säure das Product einer complicirten Zersetzung, die man noch nicht durchschauen kann.

Während diess Dichlorhydrin nur einen sehr geringen Theil der Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Terpentinöl ausmacht, ist das oben erwähnte gelbe Oel ein Gemisch von einfach- und dreifach-gechlortem Terpentinöl, zwischen denen keine einfache Scheidung thunlich ist.

Wenn Terpentinöl mit chlorsaurem Kali und Schwefelsäure behandelt wird, so bildet sich ein krystallisirter Körper von der Zusammensetzung $\Theta_{10}H_{18}Cl_2\Theta_4$, worüber der Vf. später mehr mittheilen wird.

Camphor und unterchlorige Säure in verdünnter Lösung wirken nur langsam auf einander. Die Folge der Reaction ist ein weisser krystallinischer mit einem Oel behafteter Körper, welches letztere mechanisch entfernt werden kann.

Die krystallinische Substanz besteht aus $\Theta_{20}H_{27}Cl_5\Theta_2$ und kann so entstanden gedacht werden

$$2(\Theta_{10}H_{16}\Theta) + 5HCl\Theta = 5H_2\Theta + \Theta_{20}H_{27}Cl_5\Theta_2.$$

Wird Campher mit concentrirter unterchloriger Säure behandelt, so verwandelt es sich sofort unter Erwärmung in eine dicke Flüssigkeit und nach einiger Zeit in eine harte Krystallmasse, das Hauptproduct der Einwirkung. Nebenher wird aber auch noch ein wenig andere Substanz gebildet, die in Lösung bleibt. Durch wiederholtes Lösen in Weingeist und Ausfällen mittelst Wassers kann man die krystallinische Masse reinigen und aus Alkohol umkrystallisirt besitzt sie die Zusammensetzung des *einfach gechlorten Camphors*, $\Theta_{10}H_{15}Cl\Theta$. Sie ist ein weisses krystallinisches in Wasser unlösliches, in Aether und Alkohol lösliches Pulver, welches aus verdünntem Weingeist in kleinen undeutlichen Nadeln anschiesst. Schmelzpunkt 95° C. Bei 200° zersetzt sie sich unter Entwickelung von Salzsäure und eines angenehm riechenden Sublimats. Geruch und Geschmack wie der des gewöhnlichen Camphors. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich, von Salpetersäure wird sie nur schwer angegriffen.

Durch Behandlung mit weingeistiger Kalilösung zerfällt der gechlorte Camphor in *Oxycamphor* und eine neue organische Säure, die aus der wässerigen Lösung mittelst Aether ausgezogen werden kann und vom Vf. *Phoronylsäure* genannt wird.

Der *Oxycamphor* krystallisirt aus Alkohol in schönen Nadeln von 137° Schmelzpunkt, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, unverändert sublimirbar und in Geruch wie Geschmack dem gewöhnlichen Campbor ähnlich. Er besteht aus $C_{10}H_{16}O_2$, entsteht also in folgender Weise:

$$C_{10}H_{15}ClO + HKO = C_{10}H_{16}O_2 + KCl.$$

Er hat dieselbe Zusammensetzung wie Berthelot's Camphinsäure, ist aber nur isomer mit dieser, nicht identisch.

Die *Phoronylsäure* ist ein Syrup, unlöslich in Wasser, leicht in Aether und Alkohol löslich, riecht schwach wie Cumarin und hat die Zusammensetzung $C_{10}H_{14}O_3$, ist also mit der Camphorsäure isomer. Ihre Alkalisalze sind unkrystallisirbar und sehr leicht löslich; das Ammoniaksalz verliert beim Verdampfen sein Ammoniak; die Salze der schweren Metalle, von denen das Bleisalz, $C_{10}H_{13}PbO_3$, analysirt wurde, sind unlöslich. Mit Kalk erhitzt liefert sie Phoron.

XI.

Einige Benzol- und Toluol-Abkömmlinge.

Als Ergänzung früherer Mittheilungen über diese Verbindungen (dies. Journ. **104**, 100) theilt R. Otto (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**, 317) folgende Versuchsergebnisse mit.

Benzolschweflige Säure. 1) Verhalten gegen Wasser. Wenn dieselbe mit Wasser bis auf 130° erhitzt wird, so erhält man eine Lösung von Sulfobenzolsäure und eine Krystallmasse, welche der Vf. *Oxyphenylbisulfür* nennt. Dieses ist unlöslich in Wasser und Alkalien, leicht löslich in Aether, Benzol und Alkohol und scheidet sich aus letzterem bei freiwilliger Verdunstung in langen vierseitigen Nadeln mit 36° Schmelzpunkt aus. Zusammensetzung $C_{12}H_{10}S_2O_2$.

Erhitzt man die Mischung von Wasser und benzolschwefliger Säure stärker als 130°, so erhält man nebenbei etwas Benzol und schweflige Säure. Sulfobenzid und Sulfobenzolsäure bleiben selbst bei 160° unverändert.

Oxyphenylbisulfür wird durch Zink und Säure in Phenyl-

ulfhydrat übergeführt, $\Theta_{12}H_{10}S_2\Theta_2 + 6H = 2\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\right\}S +$

$2H_2\Theta$. Durch Brom wird es zu *Monobromoxyphenylbisulfür*,
ein dickes gelbliches Liquidum, nicht in Wasser, leicht in
Benzol und Aether löslich, von eigenthümlichem Geruch, wel-
ches in wässerigem Ammoniak sich ziemlich vollständig löst.
Der ungelöste Theil bestand aus Phenylbisulfür, der gelöste
aus Bromammonium und Sulfobenzolamid. Diese Art der
Zersetzung ist nicht einfach erklärbar und der Vf. lässt e
unentschieden, ob bei der Einwirkung des Ammoniaks au
das Bromsubstitut nicht erst das Amid der benzolschwefligen
Säure und daraus durch Sauerstoff das der Benzolschwefel-
säure entstehe. — Wenn Monobromoxybenzylbisulfür analog
behandelt wird, und man verhütet Zutritt von Sauerstoff mög-
lichst, so bildet sich Sulfotoluolamid und eine Substanz, die
durch Salzsäure abgeschieden aus Wasser in kleinen Blätt-
chen krystallisirt von 130—132° Schmelzpunkt; auch ein
wenig Metabenzylbisulfür entsteht nebenher.

2) Verhalten gegen Kalihydrat. Erhitzt man benzol-
schweflige Säure mit Kalihydrat bis gegen 300°, so destillir
Benzol über und schwefligsaures Natron bleibt im Rückstand

3) Verhalten gegen Chlor. Die mit Wasser übergossene
benzolschweflige Säure verwandelt sich durch Chlor in Sulfo-
benzolchlorür, $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5S\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + Cl_2 = HCl + \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5S\Theta_2\\Cl\end{matrix}\right\}$, welche
mit dem aus sulfobenzolsaurem Salz und PCl_5 bereiteten iden-
tisch ist.

Sulfobenzolchlorür krystallisirt bei wenig Graden über 0
in grossen rhombischen Krystallen, die in mittlerer Tempe-
ratur schmelzen.

Das Sulfobenzolchlorür oder chlorbenzolschweflige Säure
spaltet sich mit Wasser bei 130—140° in Chlorbenzolschwe-
felsäure und Oxychlorphenylbisulfür

$$2\left(\left.\begin{matrix}\Theta_6H_4ClS\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\right) = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_4ClS\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta_{12}H_8Cl_2S_2\Theta_2 + H_2\Theta$$

Das gereinigte Oxychlorphenylbisulfür bildet aus Alkohol
kleine glänzende gelbliche rhombische Prismen, die in Wasser
und Alkalien nicht, in Aether, Benzol und heissem Weingeist

leicht sich lösen, mit rauchender Schwefelsäure eine indigblaue, durch Wasser zu entfärbende Flüssigkeit und mit Zink und Schwefelsäure Chlorphenylsulfhydrat geben.

Sulfochlorbenzolbromür, $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_4ClS\Theta_2\\Br\end{matrix}\right\}$, bildet sich, wenn chlorbenzolschweflige Säure unter Wasser mit Brom behandelt wird. Es scheidet sich aus Aether ölförmig ab, erstarrt aber nach und nach krystallinisch. Schmelzpunkt 52 53°. Durch Kalilauge wird es sogleich in Bromkalium und sulfochlorbenzolsaures Kali zerlegt.

Sulfochlorbenzolsäure giebt nach mehreren Versuchen kein Anhydrid, auch durch Schmelzen mit Kalihydrat kein Monochlorphenol.

Unter den Eigenschaften der sulfochlorbenzolsauren Salze, welche der Vf. früher mit Brunner und fast gleichzeitig Glutz (Ann. d. Chem. u. Pharm. **143**, 100 u. 181) veröffentlichte, finden sich Abweichungen, deren Ursache der Vf. zu ergründen sich vornahm. Die verschiedene Gewinnungsweise der Sulfochlorbenzolsäure, welche Glutz aus Phenol mit PCl_5 u. s. w., der Vf. mit Brunner aus Sulfobenzid mit PCl_5 darstellten, war nicht der Grund der Verschiedenheit, sondern er lag in anderen Umständen.

Glutz's Natronsalz, $\Theta_6H_4ClNaS\Theta_3 + H_2\Theta$, war aus Wasser krystallisirt,

Otto's Natronsalz, $3(\Theta_6H_4ClNaS\Theta_3) + 2H_2\Theta$, war aus absolutem Alkohol krystallisirt.

Als der Vf. aus Wasser krystallisirte, erhielt er ebenfalls das Salz mit $H_2\Theta$.

Glutz's Barytsalz, $(\Theta_6H_4Cl)_2BaS_2\Theta_6 + 2H_2\Theta$, war zwischen Fliesspapier,

Otto's Barytsalz, $(\Theta_6H_4Cl)_2BaS_2\Theta_6 + H_2\Theta$, war an der Luft getrocknet.

Dabei aber findet Verwitterung statt. Ein ähnlicher Grund liegt für die Differenz in den Bleisalzen und den Kupfersalzen vor. Ueber Schwefelsäure verlieren beide einen Antheil Wasser und daher sind die Formeln Glutz's die der unveränderten Salze.

Chlorbenzol aus Phenol mittelst 1 Mol. PCl_5 darzustellen,

wie Glutz es that, gewährt nur sehr geringe Ausbeute, i
Retorte bleibt phosphorsaurer Phenyläther in Menge.
kommt wohl daher, dass das meiste des zu bildenden P
phoroxychlorids sich mit unzersetztem Phenol in Salzsäure
phosphorsaurem Phenyläther umsetzt.

Phenylbisulfür vereinigt sich, wie G. Wheeler an
in der That mit Brom zu C_6H_5SBr, unlöslich in Wasser, l
löslich in Aether, daraus anfangs ölförmig sich abschei
und allmählich zu glänzenden Blättchen erstarrend.

XII.

Toluylenalkohol und seine Abkömmlinge.

Mehrere der vom Toluol abstammenden oder zu ih
naher Beziehung stehenden Verbindungen können nach L
pricht und Schwanert (Ann. d. Chem. u. Pharm. **145**,
als Abkömmlinge eines Alkohols angesehen werden, der s
unter verschiedenen Namen von mehreren Chemikern da
stellt, aber mit anderen Augen angesehen worden ist. Eb
sind schon mehrere Verbindungen bekannt, die als der Ae
das Sulfuret, das Chlorid dieses Alkohols gelten können.

Das Radical dieses Alkohols, welches die Vf. auch
Ausgangspunkt ihrer experimentellen Untersuchungen an
deten, ist das *Toluylen*, $C_{14}H_{12}$, jener von Laurent 1843
deckte und Stilben genannte Kohlenwasserstoff, der auf
schiedene, aber stets kostspielige oder umständliche
gewonnen werden kann. Die Vff. bereiteten ihn nach M
ker's Angaben aus dem Benzylsulfür oder -bisulfür, w
man die reichste Ausbeute (etwa 10 p.C. vom angewan
Toluol) erhält.

Es wurde nahezu siedendes Toluol mit raschem troc
Chlorstrom behandelt, das Destillat fractionirt und das zwis
175 — 200° Uebergehende mittelst weingeistiger Schw
kaliumlösung in Sulfüre verwandelt, welche nach Abdest
tion des Weingeists durch Wasser ausgefällt wurden.
erstarrte Masse destillirte man über freiem Feuer in nich

s übergegangene Destillat
luylen, Tolallylsulfür und
en, Abpressen, nachmalige
Krystallisation des letzten
elt man das Toluylen rein
rker (dies. Journ. 98, 108)

trirter Jodwasserstoffsäure
per, $\Theta_{14}H_{14}$. Ebenso das
i dieses mit Weingeist und
llt Wasser aus der Lösung

bildet Toluylen eine braune
t, ein durch Alkohol fäll-
lz liefert, $\Theta_{14}H_{14}BaS_2\Theta_8$.
ebenfalls unkrystallinisch
iederschläge.

ther oder Schwefelkohlen-
ich direct mit Brom, aber
stituirend zersetzt, indem
oduct bildet weisse seiden-
kochendem absoluten Al-
vefelkohlenstoff, ziemlich
Schmelzpunkt 230—235°.
ich in Brom, Bromwasser-
etztere Verbindung erhält
ng mit Kalitinctur bei 120
$H_{11}Br + KBr + H_2\Theta$; ein
mt nach der Gleichung:
$+ H_2\Theta$, und unter Um-
men.

k wird bei 150° das Brom-
ylen und wahrscheinlich

)° erhitzt, liefert das Brom-
uylen. Ersteres setzt nach
en von 95° Schmelzpunkt

Zusammensetzung $C_{14}H_{10}O_2$ ab. Ob diese mit
ı, müssen weitere Untersuchungen lehren.
rd Bromtoluylen mit trockenem Silberoxyd un
' erhitzt, so erhält man Toluylen und ein Oel
ensetzung $C_{28}H_{24}O_3$, welches trotzdem die
ı mit dem obigen $C_{14}H_{10}O_2$ halten, welches
ng mit Wasser hervorging.
Weingeist auf 150° erwärmt, zersetzt sich da
in Toluylen und ein Oel, welches ebenfalls
chien, was bei der Zersetzung mit Wasser un
ultirte.
fach gebromtes Toluylen, $C_{14}H_{11}Br$, dessen Bildu
t ist, stellt eine hellgelbe ölige Flüssigkeit
st und Aether löslich, bei der Destillation s

ifach gebromtes Toluylen oder *gebromtes Brom*
r_3, entsteht aus der vorigen Verbindung, we
herische Lösung mit Brom vermischt. Es
Weingeist in weissen oder gelblichen Nad
melzpunkt ab. Der Destillation unterworfen
, Bromwasserstoff, Bromtolan und *Tolan.*
amen bezeichnen die Vff. den Kohlenwas
welcher auch und zwar am reichlichsten durc
des Erhitzen des Bromtoluylens mit weinge
steht (s. oben).
n, $C_{14}H_{10}$, bildet grosse farblose durchsichti
enn es aus Aether, lange Säulen, wenn es au
gsam, und Blättchen, wenn es aus Weingeist
sirt wird. In Aether und heissem Alkoho
ı kaltem Weingeist weniger löslich. Schme
verändert destillirbar.
ntolan, $C_{14}H_{10}O_2$, fällt sogleich nieder, wenn äth
ung mit Brom versetzt wird. Aus heissem We
es in weissen Nadeln oder perlglänzenden Sc
melzpunkt 200—205°. Nicht unzersetzt flücht
igsaures Toluylen, $C_{14}H_{12}(C_2H_3O)_2O_2$. Durch E
eq. Silberacetat mit 1 Aeq. Bromtoluylen nebe
auf 130° und Vermischen der Flüssigkeit mit

ısigsaures Toluylen, welches
llt, dann halbfest wird. Beim
eist löst sich die braune Sub-
eisse harte Krystallmasse, die
Weingeist vermischtem Xylol
t, setzt die Lösung während
Krystallkrusten ab, die man
st. Sie haben die obige Zu-
g bei 120° und zersetzen sich
ali und Toluylenalkohol oder

omtoluylen und Silberoxalat
man als harzige Masse, wird
moniakgas eingeleitet, so fällt
rat giebt verdunstet krystalli-

Der aus dem essigsauren
Alkohol bildet, wenn er aus
iwilliges Verdunsten erhalten
e Krystalle von 112—122°
ıer und starkem Alkohol sehr
st weniger leicht lösen. Der
(s. oben) dargestellte Alkohol
ı 130° Schmelzpunkt, die aber
ie der vorige besitzen.
t trotz des etwas abweichen-
t Zinin's Hydrobenzoïn, denn
lpetersäure sofort in Benzoïn,
130° schmolz (die Lehrbücher
entisch zu sein mit Church's
Wasser und Natriumamalgam
uf ähnliche Weise erhaltener
ermann's Präparat aus Ben-
malgam.
erhielten die Vff. nur ein ein-
e Toluylen mit weingeistigem
hitzt hatten. Er ist unlöslich
und Aether löslich, und kry-

rt aus ersterem in grossen flachen, aus letzterem
langen Nadeln von 58° Schmelzpunkt. — Wahrschei
. er identisch mit dem Product, welches Zinin dur
llung des Benzoïns mit Salzsäure und Zink erhielt.
usser den bisher angeführten Verbindungen kann m
re anderweit bekannte als Abkömmlinge des Toluyle
ls betrachten, dahin gehören das Tolallylsulfür, $C_{14}H_{10}$
er's, ferner die von Fleischer aus dem Thioness
t chlorsauren Kalis und Salzsäure dargestellte Verbi
$C_{14}H_{10}O$, dann die von demselben Chemiker ebenfa
ionessal mittelst Phosphorchlorid, $C_{14}H_{10}Cl_2$, und m
chwefelsäure, $C_{14}H_{12}S_2O_8$, gewonnene.

XIII.

Notizen.

1) Ledererit = Gmelinit.

as Mineral vom Cap Blomiston (Neu-Schottland),
uerst als eine neue Species, dann für Apatit, hier
rum für eine besondere Species angesehen und mit de
Ledererit belegt wurde, schien nach Hayes' Analys
m. Journ. 25, 78) Kalk-Analcim mit Apatit zu sein, b
nelsberg die Phosphorsäure nebst der nöthigen Men
ls Beimengung aus der Analyse verbannte und n
Kalk-Analcim übrig behielt.
ie amerikanischen Mineralogen hatten in jüngster
edererit unter die Species Gmelinit gestellt und
durch Descloizeaux's Messungen unterstützt wo
. C. Marsh hat die hohe Wahrscheinlichkeit d
ät schliesslich durch die Analyse zu erhärten
n und zu diesem Zweck neues Material holen
var an einer neuen Fundstätte, da die alte e
Es fand sich indessen nahe bei letzterer eine
lle, deren Identität mit Ledererit Alger an
ie Krystalle ($^1/_{10}$—$^1/_3$ Zoll im Durchmesser)
n des Mandelsteins, begleitet von Analcim und

meist auf letzteren aufgewachsen. Die kleinsten waren farblos und fast durchsichtig, andere gelblich weiss oder schwach lachsroth und durchscheinend, alle kurze hexagonale Prismen mit pyramidaler Endigung, die Prismenflächen horizontal, die Pyramidenflächen parallel den Polkanten gestreift. Die Pyramiden hatten meistens den Typus von Rhomboëdern, deren abwechselnde Flächen in Ausdehnung sich wesentlich von den Nachbarn unterschieden. Härte = 4,5.

Die Analyse bot die auffallende Thatsache dar, dass das Mineral weder durch Salzsäure noch durch Schwefelsäure aufschliessbar war, sie wurde daher mit schmelzender Soda einmal und mit Flussäure ein zweites Mal bewerkstelligt. Das Resultat war

					Hayes
Kieselsäure . .	53,71	—	51,32		49,47
Thonerde . . .	—	17,63	18,45		21,48
Kalk	—	6,52	6,40		11,48
Kali	—	0,80 }	3,48 (Verlust)		—
Natron	—	3,10 }			3,94
Phosphorsäure .		Spuren			3,48
Wasser	17,98	—	20,35		8,58
	99,74		100,00	Eisenoxyd	0,14
				Fremdartiges	0,03
					98,60

Da die sonstigen Eigenschaften des Minerals denen des Gmelinits entsprachen und die Analyse auswies, dass die Phosphorsäure in Hayes' Versuch unwesentliche Beimengung sei, so wurde besondere Aufmerksamkeit auf die physikalische Durchmusterung verwendet und dabei stellte sich heraus, dass äusserst feine Quarzkrystalle durch dasselbe verstreut waren und nun war der Ueberschuss an Kieselsäure erklärlich. Wenn man daher von dem Sauerstoffgehalt der Basen aus den der Kieselsäure berechnet (nach der Annahme: er soll 1:2 sein), so sind nur 41,34 Kieselerde für die Basen nöthig, der Rest ist als Quarz abzuziehen und wenn man dann auf Grund hiervon die Rechnung aufmacht, so ergiebt sich nachstehende procentige Zusammensetzung, welche sehr gut mit der des Gmelinits und dessen Formel

$$(\tfrac{1}{3}\dot{N}a + \tfrac{2}{3}\dot{C}a)\dddot{S}i + \ddot{A}l\dddot{S}i_3 + 6\dot{H}$$

übereinstimmt.

$\ddot{S}i$	47,19
$\ddot{\bar{A}}l$	20,13
$\dot{C}a$	7,44
$\dot{K}$	0,91
$\dot{N}a$	3,54
$\dot{H}$	20,53

Demnach enthalten die Krystalle von Cap
12,37 p.C. beigemengte Kieselerde.

(Sill. Amer. Journ. 45,

2) Mineralanalysen.

Folgende schon bekannte Mineralien hat B
Neuem analysirt (Sill. Amer. Journ. 145, No. 133,

1) *Enargit* vom Colorado. Grauschwarz, spec.
Härte 3. Vollkommen spaltbar mit metallglänzen
fläche. Auftretend in einem Gang mit Schwef
Quarz. Zusammensetzung in 100 Th.:

Schwefel	31,46	31,67
Kupfer	47,34	47,82
Arsen	17,67	17,93
Antimon	1,25	1,50
Eisen	1,17	0,91

entsprechend $\overset{\text{I}}{Cu}_3\overset{\text{V}}{As}$ = Plattner's Mineral vo
Field's Guayacanit von Chile.

2) *Jamesonit* aus der Sheba-Grube von Star Ci
Derb bis fasrig, blauweiss, spec. Gew. 6,03, Här
gleitet von Quarz, Zinkblende und dem folgen
(Tetrahedrit). Zusammensetzung in 100 Th.:

Schwefel	19,06
Antimon	29,26
Blei	43,86
Silber	6,14
Kupfer	1,55
Eisen	0,85

entsprechend $\left(\begin{matrix}Pb\\Ag\\Cu\end{matrix}\Big\} S\right)_2 SbS_3$, d. h. der Formel des

nur mit dem Unterschied, dass hier ein sonst
achteter Silbergehalt vorliegt.

Es steht somit dieses Mineral dem Brogniart

grobem Kupferoxyd und hierauf eine etwa zolllange Sc
von geschmolzenem und wieder pulverisirten sauren c
sauren Kali (das man nach der Methode von Bunsen i
gut verschlossenen Röhre vorräthig hält), hierauf die
fende organische Substanz und endlich wieder eine etw
lange Schichte von Kupferoxyd gebracht. Mittelst ei
wöhnlichen Mischdrahts wird für eine innige Mengu
einzelnen Substanzen gesorgt, wobei natürlich die V
gebraucht werden muss, dass eine etwa zolllange S
von Kupferoxyd im hinteren Ende der Röhre frei von
saurem Kali bleibt. Endlich wird das Rohr auf gewö
Weise mit Kupferoxyd völlig beschickt und die Verbr
ausgeführt. Die Resultate fallen selbst bei schwerver
lichen Substanzen sehr genau aus. Der Verlust an l
stoff überschreitet nie die Gränze von 0,1 p.C. Hat ma
mehr vom chromsauren Kali angewandt und zum S
nicht genügend lang kohlensäurefreie Luft durch de
apparat hindurch gesaugt, so fallen die Resultate für l
stoff leicht etwas zu hoch aus, da die Kalilauge, wie b
hartnäckig Sauerstoff zurückhält, der seine Entstehu
theilweisen Zersetzung des chromsauren Kalis ve
Indessen beträgt dieses Plus für Kohlenstoff gewöhnlic
mehr als 0,05 p.C. Die Vortheile, die diese Methode v
von R. Otto empfohlenen Verfahren voraus hat, liege
darin, dass man hierbei die Darstellung des chron
Kupferoxyds, das R. Otto durch Fällen von salpete
Kupferoxyd mit saurem chromsauren Kali bereite
sowie das lästige Auswaschen und endlich das ziemli
raubende Trocknen des Präparats bei 100° C. ersp
ohne dass man hierbei auch nur auf einen der Vorthe
zichten müsste, die R. Otto für die Anwendung von
saurem Kupferoxyd hervorhebt, sowie dass nament
schwefelhaltigen Substanzen sich die Bestimmung des
felgehalts neben der des Kohlenstoffs und Wassersto
führen lässt. Gegenüber der Anwendung von chron
Bleioxyd empfiehlt sich diese Methode vornehmlich du
ringere Kostspieligkeit, sowohl was das Material sel
auch die Schonung der Verbrennungsröhren anbelangt

gen selbst weit leichter und ohne An-
ıen Temperaturen, wie sie chromsaures
ıt, vor sich gehen.

---

verschieden gefärbter Lichtstrahlen auf
ler Kohlensäure durch die Pflanzen

ersuche angestellt (Compt. rend. t. 65,

s die von der Pflanze getrennten Blätter
die der unversehrten Pflanze und dass
rselben Pflanze und von gleicher Ober-
ı Lichtquellen dieselbe Menge Kohlen-
n Gasgemischen zersetzen. Nur die
wächse hauchen unter Zersetzung der
f aus, der mehr oder minder mit Stick-
Hauptbedingung hierbei ist aber, dass
denn beim Zerreiben derselben oder
iese Eigenschaft auf. Schneidet man
sichtig in kleine Stückchen, so beob-
zersetzende Wirkung desselben auf
les Theilchen noch alle anatomischen
Zersetzung der Kohlensäure durch die
er Temperatur von + 10 bis 15°; es ge-
e hervorzubringen, die dunklen Wärme-
r Vf. durch Anwendung einer Lösung
lkohlenstoff überzeugte, die nur die
en durchlässt. Von den Resultaten,
ler Untersuchung der Absorption der
ieden gefärbten Glasglocken erhielt,
und von allen übrigen abweichende,
e die Pflanzen die Kohlensäure nicht
gar wie im Dunkeln Kohlensäure aus-

---

ietit.

s pectinata hat Rochleder
ai 1868) eine eigenthümliche
.n ihrem Aeusseren viele Aehn-
von dem sie sich aber sowohl
ı als auch in der Zusammen-
let: Letztere wird durch die

nannt, enthält $H_8\Theta_3$ weniger
als Pinit und Quercit, er hat
roglucin plus H_2.
nach könnte der Abiëtit der
lkohols von der Zusammen-

---

nensetzung der in dem Apatit-
formation vorkommenden ver-
chwämme.

n

nd **O. Marggraf.**

tersbourg t. 18.)

elbardt*) durch zahlreiche
die in dem Apatitsandstein
vorkommenden versteinerten
orsaurem und kohlensaurem
ıengesetzt sind. Prof. Engel-
ass diese versteinerten Hölzer
'ie die mit ihnen zugleich vor-
l wie der den Sand in dem
ent. Aus diesen Thatsachen
ıss diese Hölzer in dem Sand
durch ihn eine Auflösung der
kerte — eine Auflösung, aus
eins und die die Hölzer petrefi-
ıtte.

de St.-Pétersb. t. 12, p. 394.

zu vermuthen, dass auch andere, in de
d in dem begleitenden Sande vorkomme
eine ähnliche Zusammensetzung habe
ssung des Herrn Prof. Engelhardt b
einerte *Schwämme*, die oft im Apati
analysirt, und zwar drei von vers

teinerten Schwamm aus Poliwanowo

gl. aus Puttschino (Fateg, Gouv. Kursk)
sgl. aus Semenowka bei Kursk.
Analyse dieser Schwämme erhielten wi

	I.	II.
hes Wasser	0,22 p.C.	0,46 p.C.
n. Substanz (Sand) .	6,32 „	19,35 „
anische Substanz .	0,78 „	0,37 „
. . . .	47,99 „	40,43 „
. . . .	0,47 „	0,44 „
. . . .	0,89 „	1,60 „
)	29,84 „	25,79 „
. . . .	1,39 „	1,16 „
. . . .	6,06 „	5,27 „

lysirten Schwämme enthielten noch Fl
wir den Sand als unwesentlichen Be
rechnen die Hauptbestandtheile auf Pr
folgende Zahlen:

	I.	II.
es Wasser	0,23 p.C.	0,57 p.C.
anische Substanz . .	0,83 „	0,48 „
. . . .	51,23 „	50,44 „
. . . .	0,50 „	0,46 „
. . . .	0,96 „	1,99 „
. . . .	31,75 „	31,97 „
. . . .	1,48 „	1,46 „
. . . .	6,47 „	6,57 „

sen Analysen ersieht man, dass die ver
von verschiedenen Localitäten gleich z
und zwar genau wie die von Prof. Eng
versteinerten Hölzer und Knochen aus

XIV.

ım Eldenaer physiologisch-
:hen Institute.

rlegung der Stärkemehlkörner.

Von

:arl Jessen.

den meisten neueren Handbüchern
geheuern Literatur, welche sich
Handb. d. Chemie, Bd. 7) vorfindet,
esentheils auch so irrational be-
issen der Pflanzenphysiologie da-
ıüge geleistet wird. Der Haupt-
ı Umstande, dass die Chemiker
ımehlkorn zum Gegenstande ihrer
ıls chemisch einfachen Körper be-
thum lässt sich hauptsächlich auf
ekführen, welche Payen in ver-
und am ausführlichsten 1838 in
2. serie. **10**, p. 5 etc. gegeben hat.
auch die Literatur gesammelt, so
echt, dass er, Fritzsche zumeist
·Varry kurz zuvor erkannte Zu-
korns aus drei verschiedenen Sub-
ıd leider nicht bloss die meisten
ınche Pflanzenphysiologen nachge-
wiederholten Bestätigung der An-
t, welche in Deutschland besonders
e**), Reinsch***), mich†), Fr.
stenten Dragendorff††) bis zur

nie in ihren Grundzügen, 2. Aufl., 1845,
8.
1, 1.
he, **20**, 65.
109, 361; **122**, 482.
Landwirth. 1862, Neue Folge, **7**, 206.

Aufhebung auch des entferntesten Zweifels geliefert
ist. Einigen Pflanzenphysiologen erscheint freilich
mehr unläugbare Nachweis von Zellmembranen in dem
korn so ungelegen und so wenig mit ihrer Theorie
bildung vereinbar, dass der Vertreter dieser Richtun
meister, es vorgezogen hat, in seinem neuesten „L
der Botanik, 1867" seinen Lesern alle diese nunm
mehreren Jahren abgeschlossenen Untersuchungen ei
zu verschweigen.

Wenn nun auch ein sicherer Abschluss über
mischen Hauptbestandtheile des Stärkekorns in qu
Beziehung erzielt ist, so bleibt doch noch die qu
Zusammensetzung aus den drei Hauptbestandthe
ausserdem der Antheil mancher bisher mit geringe
heit festgestellten Nebenbestandtheile ganz zweife
auch die Elementaranalysen unterliegen noch man
denken, kurz es ist noch genug Raum für Arbeit h
Daher wird es wohl nicht überflüssig erscheinen, we
wenige Sätze das zusammenfasse, was über die c
Natur des Stärkemehls wirklich festgestellt ist, und
einige Punkte andeute, auf welche fernere Unters
über diesen in der Pflanzenphysiologie und Technik
tigen Stoff gerichtet werden sollten.

Zunächst ist es freilich nöthig aufzuräumen,
schon ein Blick auf die in Gmelin's Handbuch a
menen Excerpte beweisst, bildet die Hauptmasse der
ein fast unentwirrbares Chaos. Sie ist freilich wis
lich fast werthlos, insofern sie einen mechanisch zu
gesetzten Körper als chemisch einfachen Stoff besch
ist in der That ebenso, als wollte ein Chemiker
ganzes Samenkorn als einfachen Stoff untersuchen
schreiben. Das Resultat kann nicht anders als ein
rendes sein. Ganz dasselbe gilt von der überall so
betonten Kleisterbildung. Auch dieser liegen ni
chemische, sondern chemische *und* mechanische Vor
Grunde. Es ist daher ganz falsch, dieselbe als ein b
chemisches Merkmal der Stärke zu betrachten E
die chemische Beschaffenheit der einzelnen Bestandt

schiedener Stärkesorten vergleichend festgestellt ist, darf man aus dem verschiedenen Verhalten des Kleisters Folgerungen ziehen. Das wenige wirklich Brauchbare in den früheren Arbeiten muss desshalb einzeln zusammengelesen werden, denn die genauesten Arbeiten sind meist die, welche am wenigsten Aufmerksamkeit gefunden haben.

1) Die Stärkemehlkörner bestehen hauptsächlich aus 3 verschiedenen Bestandtheilen, nämlich:

1) *Hüllen* oder *Zellhäuten*, welche in (kaltem und heissem) Wasser unlöslich sind (Amidine tégumentaire Guérin);

2) *Stärke*, welche in kaltem Wasser *löslich* ist, *Amylogen* (nach Delffs, Amidine Guérin-Varry);

3) *Stärke*, welche in kaltem Wasser *unlöslich*, in heissem (von über 55—80° C.) löslich ist, *Amylin**) (Amidine soluble Guérin) (nach Guérin, Maschke, Delffs, Melsens, Fr. Schultze).

2) An sonstigen Bestandtheilen sind im Stärkekorn bisher angegeben: Dextrin (im Weizen von Maschke), Chlorophyll und Wachs (in der Kartoffel von Guérin), Stickstoff 0,1—0,25 p.C. (von Dean), weisses in Alkohol lösliches Fett (0,001 p.C. bei der Kartoffel, 0,005—6 p.C. beim Weizen, von Rousseau). Die Menge dieser Bestandtheile scheint eine sehr geringe, da die meisten Analysen sie gänzlich mit Stillschweigen übergehen. Doch ist die Untersuchung hierüber weit davon entfernt, abgeschlossen zu sein.

3) Die Zellhäute bilden nur wenige Procente des Stärkekorns (2,96 p.C. nach Guérin, 5,7 p.C. bei der Kartoffel, 3,1 bei Maranta, 2,3 beim Weizen Fr. Schultze, nach den älteren Angaben von Payen et Persoz gar nur 0,4—0,8 p.C.). Wie es scheint werden dieselben bei länger fortgesetztem Kochen mehr oder weniger aufgelöst.

4) Die *Hauptmasse des Stärkekorns* besteht aus den erwähnten beiden Formen der *Stärke*. An Amylogen soll darin 58,68 p.C., an Amylin (Amidine soluble) 38,38 p.C. nach

*) Diesen Namen erlaube ich mir zur Unterscheidung vorzuschlagen.

Guérin enthalten sein. Neuere Analysen fehlen; wahr
lich ist die Menge des Amylogens eine bedeutend gr

5) Die *Stärke* wird in beiden Formen durch Jo
blau gefärbt, ohne ihren Charakter in Bezug auf Lö
zu ändern.

6) Die *Zellhäute* oder Hüllen verhalten sich wie
Zellhäute, als *Cellulose,* erscheinen zwar in Jodlösung o
fest anhaftender Stärke anscheinend blau gefärbt, zeig
wenn diese Stärke durch Kochen mit vielem Was
durch chemische Umwandlung entfernt ist, *nur bei Zu*
Chlorzink, Schwefelsäure u. dergl. eine *blaue* Färbung.

7) Nicht nur bildet eine ringsgeschlossene, me
weniger kugelförmige *Zellhaut* die äusserste Umkleid
Stärkekorns, sondern auch seine einzelnen Schichten
durch eben so gestaltete, aber nach innen zu immer
in einander geschachtelte Zellhäute von einander getren

8) Die *lösliche Stärke,* Amylogen, lässt sich du
reiben der Stärkekörner (im Achatmörser oder unter
satz im Porcellanmörser) mit kaltem Wasser isolirt da
Sie scheint besonders die innersten der inneren Zellhä
zufüllen, denn dort sieht man an trockenen Stärke
eine unter Umständen mit Luft sich füllende Lücke u
förmig (radial) verlaufende Risse in Folge des Aust
auftreten, während die äusseren Schichten wenig v
erscheinen. Auch steht fest, dass die innersten Schic
jüngsten sind.

9) Das *Amylin* oder die in kaltem Wasser u
Stärke kennen wir nur in der Mischung mit Amylogen
beim Behandeln der Stärkekörner mit heissem Wass
Lösung sich findet. Sie fällt aus heisser concentrirter
in Form überaus kleiner, nur mikroskopisch wahrne
Körnchen nieder. Dieselben Körnchen entstehen au
Abdampfen stark verdünnter Lösungen auf der O
der Flüssigkeit, wobei sie zu festen dünnen Häuten v
und beim Austrocknen an der Luft, wobei die oberflä
Schichten ebenfalls sehr fest und dicht werden, so
Austrocknen der unteren Schichten dadurch gehind

ıd in kaltem Wasser unlös-

det beim Abdampfen ähn-
ssem Wasser lösliche Körn-
ls Häute an der Oberfläche,
ıd auf dem Boden als haut-
(Jessen).
indet innerhalb der Hüllen
wandte Temperatur den zur
l nicht übersteigt, denn im
ler Stärkekörner durch die
e Wassermenge zersprengt
dem Amylogen) im heissen
ne geringe, so findet auch
nbildung statt. Die Körn-
Hüllen mit herab, schliessen
schlüpfriges Gemenge, be-

er ein einfacher Stoff, noch
rn ein *mechanisches Gemenge*,
korns einschliesst.
gesetztes Erhitzen auf 100
sonders unter Luftabschluss),
Säuren und verschiedener
elöst ohne später wieder in
en (Maschke, dies. Journ.
kung dieser Agentien geht
nt dem Amylogen in Dextrin

das sich auflösende Amylin
ıf), ehe sie platzen. Ausser
ommt kein Aufquellen der

e wird die Stärke innerhalb
und es bleiben die letzteren
ıe (Proust 1817, Payen et
e, Lassaigue, Naegeli),
die mit Wasser oder besser

verdünnt sind. Am zweckmä
ahl mit 30—40 Th. concent
t 1 p.C. wasserfreier Salzsäure
ᵉ digerirt (Fr. Schultze. He
eue Folge, 7, 1862, p. 214).
ht sehr leicht und zwar viel le
ı Dextrin über. Die Umwan
g bei gewöhnlicher Zimmert
gen ein.
ı und Amylin verschiedener St
schieden sind oder nicht, ist
ıer (besonders bei Zusatz vo
Gmelin, 7, 544, No. 11, A
und Chem. Centralbl. 1864,
ı in der Beschaffenheit des Klei
zen der Hüllen erforderlichen
ıresber. 1864, 714) sind viel
'estigkeit der Hüllen zu erklär
ylogen wie das Amylin gehen
ssig, Gmelin 7, 544, No. 14,
p, Jahresber. 1862) Verbindu
ie Löslichkeit eine Veränderu
vird dieser Unterschied beider
e oder unlösliche Form übergef
ıen (nach allen Beobachtungen)
unverletzten Stärkekorn austr
ffe in wässeriger Lösung in

ıaffenheit der Hüllmembran
Beobachter nun hinlänglich
selben nur in dem Zustande
elöste Reste des Amylins a
mit Jod eine blaue Färbu
ificirte Stärke halten und di
als dichtere Stärke-Schicht
r in ihnen ein chemisch differ
w. sich abweichend verhal

Stoff erkannt worden, ist das nicht mehr möglich. Zu welch verwirrenden Ansichten jene ältere Ansicht führen kann, zeigt Naegeli's kolossales und doch im allgemeinen, fast 400 Quartseiten füllenden Theile, so resultatloses Werk (die Stärkekörner, 1858). Die Zellmembranen des Stärkekorns sind zart und ohne Verdickungsschichten, so dass sie das vorzüglichste Material für die Elementaranalyse der Cellulose darbieten dürften, wenn man zu ihrer Isolirung eine Methode anwendet, welche nicht zersetzend auf sie einwirkt. Wenn man freilich die sonst so vorzügliche Methode von Fr. Schultze anwendet und die Stärkekörner, welche ja schon bei der Darstellung im Grossen in sauren gährenden Lösungen lange digerirt worden waren, zuerst in einer 2½—5 procentigen alkoholischen Kalilösung (10 Th. auf 1 Th. Stärke) 18—30 Stunden bei 100° digerirt, um alle Verunreinigungen zu entfernen, und dann wieder in einer concentrirten Kochsalzlösung mit Zusatz von 1 p.C. wasserfreier Salzsäure (30—40 Th. Flüssigkeit auf 1 Th. Stärke) 2—4 Tage lang bei 60° digerirt, so darf man die Membranen nicht für ganz unverändert ansehen. Die Folgerung, dass die Zellmembran der Stärkekörner eine Uebergangsform zwischen Cellulose und Stärke sei, weil sie, nachdem sie alle diese Processe durchgemacht hat, bei Zusatz von verdünnter Chlorzinklösung und bei längerer Berührung mit verdünnten Säuren oder mit (heissem?) Wasser durch Jod blau gefärbt wird und in heissem Wasser aufquillt, ist daher keineswegs gerechtfertigt*). Auch hat ja Mohl schon nachgewiesen (Bot. Zeit. 1847, p. 497), dass nach ähnlicher Behandlung mit Kali und Säuren fast alle Zellmembranen sich schon allein mit Jod bläuen**).

---

*) Vergl. Dragendorff, Untersuchungen aus dem Universitätslaboratorium in Rostock in Henneberg, Journ. d. Landw. 1862. Neue Folge, 7, 206.

**) Es würde hier zu weit führen, weiter auf die Frage einzugehen, was eigentlich unter Cellulose zu verstehen sei. Darüber kann nach allen neueren Untersuchungen ja kaum mehr ein Zweifel sein, dass die Zellwände alle, oder fast alle, aus mehreren ähnlichen Stoffen zusammengesetzt sind. Unzweifelhaft ist diess für die verdickten Zellwände, welche die Baumwolle und die Bastfasern, das gewöhnlichste Material der Untersuchung, bilden.

en und wird sie sich nicht
e die Unterschiede und die
nen dieser nach den jetzigen
n Stoffe einmal aufgefunden
gute Wege haben.
erdem im Stärkekorn noch
g zu entscheiden sein. Alle
h nur gelegentlich erwähnt,
die Lösung der Frage genom-
sserlich anhaften oder wirk-
einen ständigen Bestandtheil
das Stärkemehl nur durch
vonnen werden kann, setzt
vierigkeiten entgegen, denn
schen dem Inhalt des Stärke-
igkeit stattfindet, wird sich
n. Dazu kommt die leichte
mal in etwas unreinen Lö-
en, welche aus dem Amylin
tstehen, durch die meisten
anche Beobachter getäuscht
der Stärke in Dextrin oder
Austrocknen ein nur etwas
ndet wird.
mit Jod eine wirkliche Ver-
scheint, Payen nur zustim-
en Reactionen ist ja so gross,
Zweifel hegen kann. Hier
e so hartnäckig geläugneten
e Vermengung der verschie-
orns hauptsächlich die sonst
ranlasst zu haben. Für die
st ein Zusatz von Jodwasser
h die Zersetzung der Lösung
fast ganz beseitigt und die
leunigt wird, während das
tigt, ohne, wie es mir scheint,
heit der Substanz auszuüben.

Aus dem Vorhergehenden ergiebt sich, dass et
gende Punkte hauptsächlich eine erneuerte Untersuchu
Seiten der Chemiker verdienen.

1) Die relative Menge der verschiedenen Haupt
theile des Stärkekorns ist (und zwar für verschiedene
festzustellen. Dabei kann das Verfahren von Fr. Sc
für die Cellulose (Hüllen) gewiss mit Erfolg angewan
den, obschon das Bedenken nicht ganz von der Hand zu
ist, ob dabei nicht die zartesten Zellhüllen ganz u
anderen theilweise aufgelöst oder angegriffen werden.

2) Eine Methode für die Scheidung der beiden
formen, Amylogen und Amylin ist ausfindig zu machen
leicht bieten die Verbindungen mit Jod, Eisessig ode
die Mittel zur sicheren Trennung und quantitativen
mung dar.

3) Die Beschaffenheit und Menge der in ge
Mengen anwesenden Nebenbestandtheile muss bei v
denen Stärkemehlsorten untersucht werden. Von be
Wichtigkeit für die Pflanzenphysiologie wäre es, die
Abwesenheit von stickstoffhaltigen (Proteïn-) Verbi
festzustellen.

4) Die noch ganz fehlende Elementaranalyse
lichen Stärke, sowie des Amylins ist durchaus erfo
namentlich auch mit Rücksicht darauf, ob nicht
Mengen organischer oder (wie nach Ritthausen
Proteïnverbindungen) unorganischer Substanz vo
welche die Löslichkeit oder Unlöslichkeit verursache

5) Die Elementaranalyse der Zellhäute der Stär
würde von besonderen Interesse sein. Insbesondere w
festzustellen, ob durch eine solche Behandlung mi
oder Säuren, welche ein Bläuen derselben mit blos
lösung zur Folge hat, derselben Stoffe entzogen werden
in den durch blosses kurzes Kochen isolirten Zellhä
handen sind.

6) Die Verschiedenheit oder Gleichheit der beiden
stoffe, sowie eventuell der Häute in verschiedenen Stär
sorten wäre festzustellen, namentlich in Bezug auf die
Kleister gefundenen Verschiedenheiten.

7) Die Untersuchung, ob durch die üblichen Proceduren der Stärkebereitung und das Trocknen derselben Umänderungen in dem Inhalte und namentlich auch in den Eigenschaften der beiden Stärkestoffe eintreten, lässt sich nicht abweisen.

8) Endlich wird die Einwirkung der verschiedensten einzelnen Hauptbestandtheil des Stärkekorns ntersuchen sein, um dem bisherigen Chaos chungen zu entgehen und endlich sicheren nen. Namentlich dürfte sich schon bei Entllulose-Häute manche Erscheinung der Zernwandlung einfacher Abdrücke gestalten und rklären lassen.

XV.

r Catechu und Catechugerbsäure.

Von

Dr. Julius Löwe.

idtheile des Catechus und insbesondere die in retende Catechugerbsäure sind bis jetzt theils theils gar nicht bekannt. Zwar haben in g schon Berzelius, Delffs, Strecker und dienstliche Mittheilungen gebracht und obiger für die Catechugerbsäure nur so weit seine deren Existenz wohl ausser Zweifel, allein uns inblick in das innere Wesen, über die Zusamd Entstehungsweise derselben völlig mangelte. erscheint es, dass die Catechusäure, wenn arf, die Muttersubstanz ist, aus welcher die Catechu bildenden Stoffe durch Einwirkung der Luft entstehen und gerade desshalb ue Kenntniss dieses letzteren Körpers um rforderniss, weil durch ihn ein fester Ausschaffen wird, von welchem sich Betrachtunse ungezwungen geben lassen. Es ist nicht dass sich den Arbeiten zur Erforschung über

die Natur der Gerbstoffkörper ganz besondere Sch
keiten entgegen stellen, denn da man bei denselben
neutrale Trennungsmittel angewiesen ist, weil sau
basische Agentien je nach Temperatur und Luftzutri
setzungen veranlassen und insbesondere hier alle d
setzungsproducte der Catechusäure amorph sind, s
Krystallisation nicht einmal den Weg zur Reindarstell
Producte bietet, weil ferner in diesem speciellen F
Löslichkeit oder Unlöslichkeit der einzelnen vorkom
Stoffe durch ihr gemeinsames Auftreten Aenderungen
bis hinauf zu der Catechusäure selber, so bleibt kein
Wahl übrig, um sich über die Reinheit der gewonnen
parate Gewissheit zu verschaffen, als die nach de
wiederholten Darstellung erzielten Stoffe durch die El
analyse zu untersuchen und mit der Zusammenstell
erlangten übereinstimmenden Zahlen den noch herr
Zweifel zu heben. Die in dieser Arbeit aufgeführte
sollen den Beweis liefern, dass ich es selber an Zwei
fehlen liess und dass es mir vor allem um Erreich
Wahrheit zu thun war; in zweiter Linie werden
zeigen, dass allerdings ein Zusammenhang zwischen
auftretenden Körpern besteht und dass die Catechu
der That das Anfangsglied in der Reihe der Körper is
die Bestandtheile des Catechus bilden, von welcher
Catechugerbsäure, das Catechuretin, wie die Rubin- un
säure u. s. w. nur als Derivate annehmen lassen. I
im Nachstehenden das Verfahren mit, nach welche
Körpern von bestimmtem Zahlenausdrucke in der
zusammensetzung gelangt bin.

Zerriebener Catechu des Handels wurde mit
Wasser erschöpft, die gesammelten Auflösungen von
löslichen Rückstande von roher Catechusäure, Blät
durch Filtration getrennt und das Filtrat im Wasser
gedampft und scharf ausgetrocknet. — Ich bemer
wenn ich in dieser Arbeit noch weiter von Catechu
ich stets dieses gereinigte Extract verstehe. — De
Rückstand wurde fein zerrieben und 8—10 Loth des
einem Kolben mit starkem Weingeist successive au

ein in Weingeist unlös-
ıd A und ab lief ein roth-
ı Filtrat. Da diese wein-
ehalt zeigten, so wurden
hwefelsäure angesäuerten
rere Stunden unter Ver-
· Ueberschuss der Schwe-
ren Bleioxyd durch ein
entfernt werden und zwar
g durch öfteres Umschüt-
stigt. Darauf wurde von
m überschüssigen kohlen-
eite Filtrat zur Entfernung
hwefelwasserstoff behan-
wieder abfiltrirt und nun
Kolben aufgefangen und
vollständig abdestillirt.
rupartige Weingeist, der
Kolbens nach Entfernung
ı Wasser übergossen und
m Luftabschluss erhitzt,
ı geringerer Menge in der
ein rothbrauner, harzartig
ebender Niederschlag bil-
ler Lösung durch ein mit
vaschenes Filter von der
nt wurde.
sung wurde von Neuem
röde Rückstand abermals
ockneten Kolben gebracht
ngen von Weingeist von
Wasserbades verflüssigt,
ch und nach so lange in
esetzt, bis das gelbrothe
in eine rothbraune, klare
es Kolbens in der Wärme
ndelt war. Eine grössere
ge von Weingeist ist zu

ermeiden. Nach dem völligen Erkalten wurde nun
eier Aether nach und nach unter gutem Umschüttel
einahe syrupdicken rothbraunen Kolbeninhalte so
eben, als noch eine ledergelbe flockige Ausscheidu
ildet, die bei zu grossem Zusatze von Aether au
atechugerbsäure mit niederreisst. Der anfangs v
iederschlag dichtet sich beim Verweilen unter de
eingeistlösung und bäckt nach längerer Zeit am
n den Wänden des Fällungsgefässes fest, so dass
im stehende rothgelbe Lösung vollständig sich
lar schon decantirt oder besser leicht filtrirt wer
Man spült den Rückstand öfters noch mit Aether ab
lie gesammelten ätherischen Filtrate in einem K
lestillirt hier den Aether zur Wiedergewinnung v
m Wasserbade ab.

Catechugerbsäure.

Es bleibt nach der Abdestillation des Aethers
artiger rothgelber klarer Rückstand, der stets We
bunden enthält und der selbst nach dem vollständ
kalten flüssig ist. Man lässt ihn in eine Schaale
spült den in dem Kolben noch hängenden Antheil
Wasser oder Alkohol zu dem zuerst abgegossenen
den Gesammtinhalt der Schaale unter dem Exsicc
Schwefelsäure oder im luftverdünnten Raume bei
les Tageslichts vollständig austrocknen. Es bleibt
ängerer Zeit ein rothgelber gummiartiger gesprung
zender Rückstand, welcher sich mit Leichtigkei
Schaale ablöst und hierdurch ein Anzeichen sein
Austrocknung giebt. Bei diesem Zeitpunkte über
lie Masse mit nicht zu viel destillirtem Wasser u
sich unter zeitweisem Umrühren langsam verflüs
öst sich anfangs fast klar auf, nach mehrstündig
bei nicht zu viel hinzugesetztem Wasser, wird
lick unter Ausscheidung einer nicht unerheblic
krystallisirter Catechusäure. — Gerade diese lan
dampfung der Lösung neben Schwefelsäure begü
krystallinischen Zustand der Catechusäure und

ung von der Catechugerbsäure,
n kaltem Wasser wenig löslich
in Wasser bedeutend modificirt
gerbsäure, welche letztere jenes
ng anzunehmen oder wenigstens
verzögert. Aus diesem Grunde
Zeit langsam ausgetrocknetem
t beim Ausziehen desselben mit
echin, als in solchen Sorten, die
im Handel üblich, durch Um-
r Trennung von Blättern u. dgl.
nt die nun oben krystallinisch
von der aufgelösten Catechu-
Essigsäure und Wasser ausge-
ischem Papier, auf welchem die
aschen mit destillirtem Wasser
end zurückbleibt, während die
kleinen Gehalt von Catechin als
ersteren abläuft. Das gesam-
einen Scheidetrichter und schüt-
ter, welcher der wässerigen Auf-
allerdings unter gleichzeitigem
gerbsäure, die von dem Aether
. Nach vollständiger Klärung
n der aufschwimmenden Aether-
rigen Theil mit Vorsicht ab, fil-
inigtes Filter, bringt das Filtrat
dampft den aufgelösten Aether
der Lösung auf dem erwärmten
den Rest der Flüssigkeit wieder
chwefelsäure völlig austrocknen.
arstellung der Catechugerbsäure
gleichzeitige Erforschung der sie
so kann man zu ihrer Reindar-
rzeren Weg einschlagen. Den
hirt man mit starkem Weingeist,
ab, sammelt das weingeistige
destillirt in diesem den Alkohol

im Wasserbade so weit ab, dass die Flüssigkeit nahe
consistenz hat. Dann lässt man erkalten und fällt wi
geben mit Aether. Die weitere Behandlung der äthe
Lösung schliesst sich dann genau der beschriebenen an
nachstehendes Verfahren gab mir gewünschte Resulta
anfängliche nicht zu concentrirte filtrirte Catechulösu
setzt man in einem Kolben unter Abkühlung mit
Tropfen verdünnter Schwefelsäure, wobei meistens
schwache Ausscheidung stattfindet. Man verschlie
Kolben und lässt sich die Flüssigkeit durch einige Tag
klären, dann filtrirt man und schüttelt das Filtrat mi
schwachen Ueberschusse von neutralem kohlensaur
oxyd. Nach längerer Zeit filtrirt man, fällt aus dem
das aufgenommene Bleioxyd mit Schwefelwasserstoff
trirt abermals und dampft dieses zweite Filtrat im
bade ab. Den festen Rückstand zerreibt man und
in einem Kolben mit starkem Weingeist aus, in welc
unorganischen Salze etc. unlöslich sind, destillirt de
geist im Wasserbade ab, zieht den nach Entfernung d
geistes bleibenden Rückstand mit Wasser aus, filtrirt
Ungelösten ab, dampft die wässerige Auflösung wieder
löst diesen Rest in dem anfänglich abdestillirten W
wieder auf. Nach abermaliger Concentration des weing
Auszugs im Wasserbade fällt man mit Aether gen
Mittheilung. Mit reinem Aether kann man dem gep
Catechu die Catechugerbsäure nicht entziehen, da
in diesem zu wenig löslich ist und nur von einem w
haltigen Aether in erheblicher Menge aufgenomme
Die Lösungen mit reinem Aether enthalten desshalb
weise nur Catechusäure und sehr wenig Catechuger
allein selbst die Catechusäure gelang es nicht de
Rückstande durch Behandlung mit grossen Mengen vo
vollständig zu entziehen, denn bei Anwendung von
2 Pfd. wasserfreien Aether auf 8 Loth zerriebenen
fand Herr M. Blumenthal in meinem Laboratorium
späteren Behandlung des extrahirten Rückstandes we
Catechin hier, als in der abdestillirten ätherischen
Wasserhaltiger Aether verursacht ein Zusammenbal

ıstattet hierdurch dem Aether
nach dem ersteren Verfahren.

Catechugerbsäure.

ı ausgetrocknet eine rothgelbe
chtige gummiartige Masse dar,
Vänden der Gefässe, in denen
absprіngt, die sich in diesem
einem feinen röthlichweissen
eim Verstauben an der feuchten
ı besitzen saure Reaction und
grösseren Stücken backt sie
usammen und löst sich lang-
auf, in concentrirtem Zustande
mehr röthlichgelbe Farbe. Sie
ıig löslich, reichlich in einer
ger Alkohol. Gegen Reagen-
en.

bei Verdünnung eine weisse
t sich nach einiger Zeit und
llen aus, concentrirte Lösungen
wasser.

in concentrirten Auflösungen
ısigkeit klärt sich nach kurzer
ı Pulver ab. Verdünnte Auf-
erem Stehen einen deutlichen

reisse, flockige Ausscheidungen.
Rosanilin - Lösung giebt unter
nen hellrothen, flockigen Nie-

senchlorid ruft einen grünlich-
gen Niederschlag hervor, der
merkliche Lösung eine leder-

ıtralem Eisenchlorid und essig-
Ueberschusse erzeugt anfangs
r schwärzende flockige Fällung.

6) Essigsaures Kupferoxyd ruft eine lederfarbige flockige illung hervor, die bei Zusatz von Essigsäure verschwindet.

7) Essigsaures Zinkoxyd bewirkt sogleich eine gelblich-eisse Fällung, welche von Essigsäure aufgenommen wird d bei Anwesenheit freier Essigsäure sich nicht bildet.

8) Salpetersaures Silberoxyd giebt, kalt angewandt, an-ngs keine Reaction, später dunkelt die Flüssigkeit unter isscheidung von metallischem Silber.

9) Rothes chromsaures Kali bildet einen braunrothen ederschlag.

10) Essigsaurer Baryt und Kalk geben keine Reaction, enso negativ verhält sich Quecksilberchlorid.

11) Salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen anfangs eissen schnell grau werdenden Niederschlag.

12) Aetzkali oder Aetznatron färben die concentrirte isserige Auflösung der Catechugerbsäure anfangs nur hwach gelbroth, bald bilden sich bei Luftzutritt braunrothe reifen in der Lösung und beim Umrühren färbt sie sich ehr und mehr purpurroth, bei längerem Stehen dann wieder lbroth. Zusatz von Essigsäure stimmt den Ton mehr ins elbliche, ohne Bildung eines Niederschlags. Essigsaures eioxyd verursacht in dieser sauren Auflösung einen roth-aunen Niederschlag von der Farbe, wie er in der Lösung s rohen Catechus entsteht.

13) Essigsaures Bleioxyd im Ueberschusse bewirkt an-ngs eine weisse flockige Fällung, bei längerem Stehen an r Luft sich anfangs röthlich, zuletzt rothbraun färbend. Der achgefällte Niederschlag löst sich in nicht zu wenig Essig-ure vollständig auf.

14) Platinchlorid bewirkt anfangs keine Fällung, in Kürze loch trübt sich die Lösung und scheidet einen gelben flockigen ederschlag aus, der später dunkler und harzartig wird.

15) Goldchlorid bewirkt anfangs eine rothbraune Fäl-ng, dann erfolgt schnell Reduction unter Ausscheidung von etallischem Gold.

16) Salzsäure erzeugt in der mässig concentrirten Auf-sung eine Ausscheidung von gelblichen Flocken, die unter m Mikroskope als hellgelbe Kügelchen erscheinen.

17) In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure ballt die feste Säure harzartig zusammen und löst sich nach und nach beim Umrühren mit gelbrother Farbe in der Säure auf. Beim Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft trübt sich die Lösung und scheidet ein gelbliches Pulver aus, welches unter dem Mikroskope aus hellgelben und gelbbraunen Kugeln besteht.

18) Ammoniakflüssigkeit färbt die Lösung anfangs wenig dunkler, bringt jedoch nicht die intensive Färbung hervor, wie Kali und Natronlauge, denn erst nach langer Zeit des Stehens gewinnt hier die Lösung ein mehr röthliches Ansehen. Feste Catechugerbsäure mit Ammoniakflüssigkeit übergossen, backt zusammen und löst sich zuletzt hellgelb auf. Lässt man diese Probe neben Schwefelsäure stehen, so vertrocknet sie nach einiger Zeit zu einem rothbraunen, gesprungenen firnissartigen Rückstand, der sich in kaltem Wasser leicht löst, mit Leimauflösung keine Fällung mehr giebt, von Essigsäure hingegen getrübt wird.

19) Kohlensaures Kali löst die feste Säure hellgelb auf, beim Stehen unter Luftzutritt färbt sich die Lösung roth.

Wird die feste Säure in einer Glasröhre bei möglichstem Luftabschluss (unter Kohlensäure) erhitzt, so schmilzt sie anfangs zu einer rothgelben dünnen Flüssigkeit, welche später unter Entbindung von Wasserdämpfen sich verdickt, stark aufbläht und ein gelbliches Liquidum ausstösst, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt (Brenzcatechin?). Die ganze Röhre, in welcher der Versuch ausgeführt wurde, zeigt sich an ihrem leeren Theile beim Erkalten mit Prismen bedeckt.

Bei längerem Trocknen im Luftbade bei 100° C. erlitt die gepulverte Säure keine bemerkbare Veränderung. Die Elementaranalyse gab nachstehende Resultate, bei denen zu bemerken ist, dass Herr M. Blumenthal No. I bis IV ausgeführt und die Catechugerbsäure nach meinen Angaben zu diesen Analysen sich selbst dargestellt hat, während die Resultate No. V, VI und VII von mir erzielt wurden. No. I bis IV stammten von einer, No. V und VI von einer zweiten und No. VII von einer dritten Darstellung der reinen Catechugerbsäure, um hierdurch zu ermitteln, ob sie nach angegebenem

icher Zusammensetzung zu erhalt
war vor dem Verdampfen neben Sch
er Thierkohle behandelt worden, w
veder auf die Farbe noch auf die Z
dargestellten Catechugerbsäure ein

	I.	II.	III.
getr. Subst.	0,3013	0,2602	0,3522
unden CO_2	0,6846	0,5913	0,7980
C	0,1867	0,16136	0,21763
p C.	61,964	61,975	61,800
en Wasser	0,1372	0,1066	0,1522
H	0,01523	0,01184	0,0169
p.C.	5,054	4,550	4,801

	V.	VI.	
C. getr. Subst.	0,2830	0,4484	0,
Gefunden CO_2	0,6454	1,0188	1,
C	0,17601	0,27785	0,
p.C.	62,197	61,965	61,
funden Wasser	0,1302	0,1982	0,
H	0,01447	0,022022	0,
p.C.	5,115	4,911	4,

nb.-Catechu, V aus Gambir-Catechu

	Mittel
C	61,994
H	4,869
O	33,137
	100,00

führt auf die Formel $C_{30}H_{14}O_{12}$, wi
ig ergiebt:

			Gef. Mittel
0	180	62,068	61,994
14	14	4,828	4,869
12	96	33,104	33,137
	290	100,000	100,000

tzt mehrfach die Ansicht ausges
techugerbsäure aus der Catechusä
; allein die Formel der Catechuge
unbekannt und diejenige der reine
der, so dass eine Beziehung beider
, obschon die experimentelle Beobac
der Catechusäure nach längerem E

ungen gefällt werden, obiger
t man nun die von mir auf-
ıre (dies. Journ. 105, 38)

$C_{32}H_{14}O_{12} + aq.$

säure $C_{30}H_{14}O_{12}$

$C_2 \quad + aq.,$

en Ausdrücken hervortretende
Annahme, dass die Catechu-
ter Austritt von Kohlensäure
re entstehe.

rbsäure zu verdünnter
säure.

erbsäure mit 2 p.C. Schwefel-
ıbt sich die Flüssigkeit nach
ler Dauer des Kochens einen
s Wasserbades erweichenden
n Menge sich beim Erkalten
be wurde mit kaltem Wasser
die Schwefelsäure wieder ent-
Weingeist gelöst, die dunkel-
im Wasserbade langsam ab-
n brauner amorpher spröder
tigkeit zu einem hellbraunen
e Zeit bei 100° C. getrocknet,
nensetzung:

	II.	III.
·12	0,3142	0,4032
·6	0,7256	0,9260
·081	0,1979	0,2526
4	62,985	62,649
·92	0,1310	0,1604
435	0,01455	0,01849
·4	4,634	4,585

ittel
,682
,661
,457
,000

Diesem Mittel entspricht die Formel $C_{26}H_{12}O_{10}$, w
stehende Berechnung ergiebt:

		in 100 Th.	Mittel
C_{26}	156	62,903	62,882
H_{12}	12	4,838	4,661
O_{10}	80	32,259	32,457
	248	100,000	100,000

Vergleicht man die Formel der Catechugerbs
dieser letzteren =

$$\frac{\begin{array}{c}C_{30}H_{14}O_{12}\\ C_{26}H_{12}O_{10}\end{array}}{C_4\ H_2\ O_2}$$

so wäre dieser letztere Körper unter Austritt von Kol
und Wasser aus der Catechugerbsäure entstanden. E
ständige Umwandlung der Catechugerbsäure bei eine
felsäure von angegebener Stärke, ist schwierig zu
denn in dem Filtrate konnte immer noch Gerbsäure
wiesen werden. Desshalb konnte auch angeführte
immer wieder gewonnen werden, wenn die erkaltet
der ersten Kochung filtrirt und dann längere Zeit im
Ersatz des verdunstenden Wassers von Neuem erhit
Eine Bildung von Zucker konnte dabei nicht b
werden. Der Körper löst sich in Kalilauge mit ge
Farbe und wird bei Zusatz von Essigsäure in con
Lösung unverändert als Gallerte gefällt.

Die Catechugerbsäure hält sich kalt an der L
lich unverändert, denn wässerige Lösungen der rei
trübten sich beim offenen Stehen an der Luft nicht u
selten ebensowenig ihre Farbe. Nur die minder re
giebt beim Stehen in Lösung hellgelbe flockige Aus
gen oder ihre concentrirte Lösungen geben denselbe
schlag beim Verdünnen mit Wasser. In diesem l
sich schon die feste Säure in Wasser nicht völlig
Ein Gehalt von Kalk oder Alkali begünstigt das Trü
und man erhält aus solchen Auflösungen eine fe
beim Verdunsten neben Schwefelsäure, die braunr
trübe Stücke darstellt und beim Zerreiben ein mehr
Pulver liefert, welches auf nachstehende Zusamme
führte:

Genommen bei 100° C. getr. Subst.	I. 0,2328	II. 0,3284
Gefunden CO_2	0,5152	0,7272
C	0,140509	0,19832
p.C.	60,356	60,389
Gefunden Wasser	0,1010	0,1390
H	0,01122	0,01544
p.C.	4,819	4,701

	Mittel
C	60,372
H	4,760
O	34,869
	100,000

Diese Zusammensetzung nähert sich der Formel $C_{28}H_{14}O_{12}$, wie nachstehende Zusammenstellung ergiebt:

		In 100 Th.	Gef.
C_{28}	168	60,432	60,372
H_{14}	14	5,036	4,760
O_{12}	96	34,532	34,868
	278	100,000	100,000

Dieser Körper steht somit in naher Beziehung zu Cate-
erbsäure und scheint ihr nächstes Spaltungsproduct zu
örper findet sich im Catechu in grösserer
ert die Reindarstellung der Catechugerb-
er letzteren bei der Bereitung gerne, wenn
ge von Alkohol zur Anwendung kam, als
endig oder wenn der Aether in zu geringer
Abscheidung zur weingeistigen Lösung hin-
Durch Salz- oder Schwefelsäure wird er in
seriger Lösung als braunrothe zähe lange
gefällt, die zuletzt zu einer spröden, leicht
stanienbraunen amorphen harzartigen glän-
austrocknet. Von Wasser wird die ausge-
nach und nach wieder unter bräunlicher Fär-
e Lösungen geben mit Eisenchlorid grünliche
nit essigsaurem Eisenchlorid blauschwarze
kommen auf fraglichen Körper bei der Unter-
herfällung zurück.

m Auflösungen der Catechugerbsäure werden
te thierische Haut vollständig entfärbt und

erscheinen wasserhell ohne jeglichen Bodensatz; die Haut ihrerseits nimmt erst an der Oberfläche eine rothbraune Farbe an, die zuletzt das ganze Innere durchzieht und verwandelt sich in festes Leder. Um zu ermitteln, wie stark die Aufnahme an Gerbstoff ist, wurden Stücke gereinigter Blösse neben Schwefelsäure längere Zeit ausgetrocknet, gewogen und darauf in mit Essigsäure angesäuertem Wasser 36 Stunden lang zum Schwellen gebracht. Die einzelnen so zubereiteten Stücke wurden erst mit schwachen Lösungen der Catechugerbsäure übergossen und immer nach deren Verschwinden mit stärkeren aufsteigend fortgefahren und endlich lange Zeit mit einer starken Auflösung in Berührung gelassen. Dann wurden die so dargestellten Lederproben mit Wasser gewaschen und so lange neben Schwefelsäure ausgetrocknet, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu ermitteln war. So wurde gefunden, dass 1 Th. Haut 1,14 Th. von diesem Gerbstoff aufnimmt.

Untersuchung von B.

Der mit Aether entstandene Niederschlag wurde mit Aether abgewaschen, der anhängende Aether verdunstet, darauf der Rückstand wieder in wenig Weingeist gelöst und nochmals mit Aether gefällt. Diese zweite Fällung wurde nun mit grösseren Mengen von Wasser ausgekocht und das Aufgelöste von dem Unlöslichen durch Filtration getrennt. Die gelbbraune Auflösung schied nach einiger Zeit röthlichgelbe Flocken ab, die auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser abgewaschen wurden. In Weingeist von 90 p.C. lösten sich dieselben unter gelbrother Färbung des Lösungsmittels und gaben beim langsamen Verdunsten im Wasserbade einen gelbrothen gummiartigen Rückstand, der zerrieben ein röthliches Pulver lieferte, welches nach dem Trocknen in Wasser minder löslich war. Sie führten zu nachstehender Zusammensetzung:

	I.	II.
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,2350	0,2042
Gefunden CO_2	0,5238	0,4530
C	0,14285	0,12354
p.C.	60,765	60,499

	I.	II.
Gefunden Wasser	0,1014	0,0840
H	0,011266	0,00933
p.C.	4,794	4,569

	Mittel
C	60,632
H	4,681
O	34,687
	100,000

Diese Zusammensetzung führt nahe zu folgender Formel: $C_{28}H_{12}O_{12}$, wie die nachstehende Zusammenstellung zeigt:

		In 100 Th.	Gef.
C_{28}	168	60,869	60,632
H_{12}	12	4,349	4,681
O_{12}	96	34,782	34,687
	276	100,000	100,000

Mit Aetzkali färbt sich die Lösung violett bei Luftzutritt, ebenso das suspendirte Pulver und letzteres löst sich dann mit hochrother bis braunrother Farbe auf.

Der in heissem Wasser unlösliche Theil wurde nach dem Trocknen mit grossen Mengen 90pctg. Alkohols nach und nach ausgekocht, bis derselbe vollständig ungefärbt ablief. Es entstand eine gelbrothe weingeistige Lösung und ungelöst blieb ein brauner gallertartiger Rückstand. Die alkoholische Lösung gab bei langsamem Verdampfen im Wasserbade einen gummiartigen Rückstand, der zerrieben wieder ein kaffeebraunes bis braunrothes Pulver darstellte. Alle diese Körper haben in der Farbe eine grosse Aehnlichkeit mit einander. Die Analyse dieser Substanz führte auf nachstehende Zusammensetzung

	I.	II.
Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,2586	0,2698
Gefunden CO_2	0,5718	0,5970
C	0,1559	0,16281
p.C.	60,287	60,344
Gefunden Wasser	0,1148	0,1222
H	0,01275	0,01358
p.C.	4,930	5,033

	Mittel
C	60,315
H	4,981
O	34,704
	100,000

Diese Zusammensetzung entspricht genauer als der fr
:hon in dem wässerigen Theile gefundenen Formel $C_{28}H_{1}$
'ie nachstehende Berechnung zeigt:

			Gef.
C_{28}	168	60,431	60,315
H_{14}	14	5,036	4,981
O_{12}	96	34,533	34,704
	278	100,000	100,000

Auch dieser Körper löst sich anfangs in alkalischen
ungemitteln mit rother Farbe auf, diese Auflösungen neh
:doch beim Stehen bald einen mehr bräunlichen To
:ohlensaures Kali wirkt langsamer wie Aetzkali, lässt je
ie Farbe der Auflösung reiner und dauernder hervort
.nd lässt beim Verdunsten der Lösung eine tiefrothe Gal
)er mit grösseren Mengen kochenden Weingeistes behan
.ngeführte unlösliche Rückstand wurde auf Leinwand ge
nelt, mit Weingeist abgewaschen, scharf ausgepresst
lann neben Schwefelsäure getrocknet. Er stellte tro
ine kastanienbraune feste harzähnliche Masse dar, die
eicht zu einem kaffeebraunen Pulver zerreiben liess.
.00° C. getrocknet führte dieselbe zu folgender Zusam
etzung

	I.	II.
Genommen Substanz	0,2750	0,2751
Gefunden CO_2	0,6132	0,6141
C	0,16723	0,16748
p.C.	60,810	60,880
Gefunden Wasser	0,12250	0,1196
H	0,01361	0,01329
p.C.	4,950	4,830

	Mittel
C	60,845
H	4,890
O	34,265
	100,000

Diese Zusammensetzung nähert sich am nächsten
'ormel $C_{24}H_{12}O_{10}$, wie nachstehende Berechnung ergiebt

			Gef.
C_{24}	144	61,016	60,845
H_{12}	12	5,084	4,890
O_{10}	80	33,900	34,265
	236	100,000	100,000

vorhergehenden Substanz zu kohlen-
.e Röthung, welche ihre Lösungen in
i freiem Luftzutritt annehmen, so wie
hkeit der letzteren Substanz in Wein-
hung Raum, dass in diesem Nieder-
zugsweise die Stoffe enthalten sind,
in und Japonsäure bezeichnete. Da
toffe aus der Catechusäure darstellte,
ı Catechu gewann, so ist der Schluss
ig: dass die den Catechu zum grösse-
tzenden Körper in der Abstammung
e zurückführen lassen und sind die
lieser Ansicht gewiss keine gezwun-
Verhalten der Catechusäure zu Oxy-
em Schlusse eine weitere Stütze, da
. Material diese Untersuchungen nicht
ich dieselben erst in einer späteren
diese Körper nach der Fällung mit
Veingeist theils schwer, theils unlös-
doch vor der Fällung von beiden Lö-
enommen werden, so scheint an ihrer
den genannten Verflüssigungsmitteln
elbst einen wesentlichen Antheil zu
oder Unlöslichkeit hat jedoch nur für
lass der Niederschlag mit Aether frei
lt, denn in letzterem Falle wird er
mit gelbrother Farbe verflüssigt und
von Salzsäure den allergrössten Theil

r die Zusammensetzung der Catechu-
Bildung des Catechuretins aus dieser
t Salzsäure im Kohlensäurestrome an
das Catechuretin: $C_{28}H_{12}O_{10}$.
n diese Formel mit den Ausdrücken,
s Aetherniederschlags erzielt wurden,
derselben eine Beziehung zum Cate-
sich von diesem nur durch einen Ge-
erstoff unterscheiden, so dass sie sich

als Hydrat und Oxyd des Catechuretins bezeichnen la
Dem in Weingeist unlöslichen Stoff lege ich die von S
berg gewählte Bezeichnung bei und nenne ihn Japonins
Auf diese Weise würde diese Aufstellung ergeben:

Catechuretin,	$C_{28}H_{12}O_{10}$,
Catechuretinhydrat,	$C_{28}H_{14}O_{12}$,
Oxycatechuretin,	$C_{28}H_{12}O_{12}$,
Japoninsäure,	$C_{24}H_{12}O_{10}$.

Untersuchung von A.

Der bei der anfänglichen Extraction des Catechu-P
mit Weingeist unlösliche oder schwerlösliche Rückstand
cher vorzugsweise die Kalk- und Alkaliverbindunge
hielt, wurde mit Schwefelsäure haltendem Weingeist
gossen und längere Zeit mit diesem unter häufigem Um
teln kalt in Berührung gelassen. Der Weingeist nah
eine tiefbraunrothe Farbe an, während zugleich ein ge
weisser unlöslicher Rückstand blieb. Bei diesem Zeit
wurde filtrirt und der Rückstand gut mit reinem We
abgewaschen. Das tiefbraunroth gefärbte weingeisti
trat wurde mit einem schwachen Ueberschusse von neu
kohlensauren Bleioxyd längere Zeit geschüttelt, nac
fernung der Schwefelsäure filtrirt, das Filtrat mit Sc
wasserstoffgas behandelt, wieder filtrirt und von dieser
Lösung der Weingeist abdestillirt. Der hier bleibende
stand mit kaltem Wasser übergossen, zeigte sich in
fast vollständig unlöslich. Er wurde nun mit grössere
destillirten Wassers ausgekocht und zwar so lange,
ablaufenden Tropfen gelblich gefärbt erschienen; wo
braunschwarzes, in der Kälte sprödes harzähnliche
körniges Sediment blieb. Das gelbbraune heisse in
Kolben gesammelte Filtrat wurde bei Luftabschluss
Zeit der Abkühlung überlassen. Es schieden sic
längerer Zeit gelbweisse Flocken in reicher Menge a
nach vollständiger Klärung der Flüssigkeit auf einen
gesammelt und gut mit kaltem Wasser gewaschen
Der Filterrückstand wurde darauf mit 90pretg. Weinge
genommen, in welchem er sich leicht löste und das Fi

'ärme verdunstet. Es blieb wieder
nder Rückstand, welcher zerrieben
arstellte. Bei 100° C. getrocknet,
gender Zusammensetzung:

Substanz	0,300
ıden CO_2	0,6699
C	0,18242
p.C.	60,806
n Wasser	0,1200
H	0,01333
p.C.	4,443

ıng entspricht die Formel
$_{28}H_{12}O_{12}$,
.ng zeigt:

	Gef.
60,869	60,806
4,349	4,443
34,782	34,751
100,000	100,000

ı noch derselbe Körper, welcher
lerschlage festgestellt wurde und
techuretin beilegten.

Vasser hier unlöslich gebliebene
e sich in Weingeist mit dunkel-
Flüssigkeit liess beim Verdunsten
serbade einen fast schwarzen glän-
l, der zerrieben ein tief braunes
larstellte, welches bei 100° C. ge-
ensetzung ergab:

	I.	II.
tanz	0,3572	0,2670
CO_2	0,8009	0,5976
C	0,2184	0,16298
p.C.	61,142	61,041
asser	0,1454	0,1072
H	0,01615	0,01191
p.C.	4,521	4,460

	Mittel
)	61,091
I	4,490
)	34,419
	100,000

Dieser Zusammensetzung entspricht am näch[s]
Formel $C_{26}H_{11}O_{11}$ oder $C_{26}H_{10}O_{10}$ + aq.,
wie nachstehende Berechnung ergiebt:

			Gef.
C_{26}	156	61,176	61,091
H_{11}	11	4,313*	4,490
O_{11}	88	34,511	34,419
	255	100,000	100,000

Bei 100° C. dauernd erhitzt, bleibt das Gewicht
vers constant, erhitzt man hingegen die Probe auf 1[4]
lange, als noch Differenzen in den Wägungen sich z[u]
nen geben, so findet ein Wasserverlust statt und a[uf]
Art wurde nachfolgendes Resultat erhalten:

Genommen bei 100° C. getr. Subst.	0,4798	Grm.
Nach dem Trocknen bei 145° C.	0,4648	"
Differenz	0,0150	"
p.C.	3,126	"

Bei der Formel $C_{26}H_{10}O_{10}$ + aq. würde sich bei[s]
Wassergehalt ergeben:

			Gef.
C_{26}	156	61,176	—
H_{10}	10	3,922	—
O_{10}	80	31,373	—
aq.	9	3,529	3,126
	255	100,000	

Bei der Behandlung der Catechugerbsäure mit
ter Schwefelsäure wurde ein Körper erhalten von de[r]

$$C_{26}H_{12}O_{10}.$$

Vergleicht man diese mit dem letzteren Ausdru[c]

$$C_{26}H_{10}O_{10} + aq.,$$

so unterscheidet sich das erstere von diesem nur d[urch]
Mehrgehalt von H_2 und aq. Ich nenne diesen einstw[eilen der]
Uebersicht wegen *Mimotanniretin*, jenen hingegen *M[imotannin-]*
hydroretin.

Es wurde angeführt, dass bei der Behandl[ung]
Extraction mit schwefelsäurehaltigem Alkohol de[s Rück-]
standes A ein unlöslicher gelblichweisser Körper bl[ieb,]
unreinigt mit schwefelsaurem Kalk und Alkali.
stellte getrocknet fast weisse poröse Stücke dar, we[lche sich]
in Wasser mit hellgelber Farbe auflösten und bei Z[...]

lösung wieder gallertartig
llung unter gleicher Bedin-
em Kochen mit verdünnter
in krystallisirbarer Zucker
behandelte Lösung die al-
Es gelang mir bis jetzt
n, dass ich ihn einer ein-
nen konnte. Er wurde zwar
xyd zum grösseren Theile
llungen sind so schwer zu
endung des besten Papiers
sind oder das Filtrat doch
Schon Berzelius erwähnt
resp. bei der Catechugerb-

sen beim Verbrennen eine
Theile aus kohlensaurem
Natron und zwar schwan-
ambir-Catechu löst sich in
sung einer mehr weissen
er Bomb.-Catechu hingegen
chon bei mässiger Wärme
and, welcher der Reindar-
Betreff der Filtration viel
enträgt, als der Gambir-
z. Bd. VI), dass man beim
uauflösung mit Aether beim
gsmittels gelbliche Körner,
Base, erhalte. Ich muss
den Gambir-Catechu be-
die Zusammensetzung dieses
pruch erlaube. Auffallend
h dem Schütteln der Cate-
ahe sich klärende Aether-
e eine gelbliche bis bräun-
ie bei auffallendem Lichte
Auch der beim Verdunsten
eine gelbliche bis gelblich-

grünliche Farbe. Ich bin diesem Körper in geringe
weiter begegnet, als die ätherische Lösung der von den
Körpern getrennten Catechugerbsäure nach Mittheil
destillirt und der Rückstand mit Wasser übergossen
Anfangs meist klar, beim Vermischen mit Wasser sch
meist nach mehreren Stunden erst ein citronengelbe
ab, oft deutlich krystallinisch, oft mehr flockig, das u
Mikroskope aus kleinen gelben Prismen bestand. In
wie heissem Wasser war dasselbe ganz unlöslich,
jedoch von kaltem Weingeist ziemlich leicht unter
bung des Lösungsmittels aufgenommen. Beim Ver
der alkoholischen Lösung mit Wasser schied sich
wieder als hellgelbes Pulver aus. Unter Gelbfärb
Auflösung wird es auch von Aetzkali aufgenomme
Einleiten von Kohlensäure entfärbt sich fast die A
und lässt ein gelbes Pulver fällen, welches nach dem
mit Wasser und Behandeln mit Salzsäure schwefelge
stalle giebt. Eisenchlorid färbt die weingeistige A
olivenfarbig unter Bildung eines schwärzlichen Niede
essigsaures Eisenoxyd giebt einen schwarzbraunen
schlag. Mit einer weingeistigen Lösung von essigsau
oxyd entsteht in der alkoholischen Auflösung ein
farbener flockiger Niederschlag, oft nur eine gelbli
bis röthliche Fällung. Beim schwachen Erhitze
schmilzt die Masse zu einer gelbbraunen Flüssigk
Ausstossung eines gelblichweissen Dampfes, welches
fernt von der Probe zu einem gelblichweissen An
dichtete. Die nach dem Erkalten erstarrten Tropfe
hitzten Probe besassen unter dem Mikroskope kryst
Structur. Leider waren die selbst aus grösseren
Catechu bis jetzt gewonnenen Mengen zu gering, u
Körper einer weiteren Prüfung unterziehen zu könne
Farbenerscheinung der ätherischen Lösung liess mich
lich den Körper für Moringerbsäure halten, wogeg
die Schwerlöslichkeit in kaltem und kochendem Wasse
auch für Morin stimmen die Erscheinungen nicht.

Zum Schlusse vorliegender Arbeit gebe ich
Zusammenstellung der durch die Analyse erlangten

ll, ob die Ansicht gerecht-
nusäure den Ausgangspunkt
hu des Handels zusammen-

$C_{32}H_{14}O_{12}$ + aq.,
$C_{30}H_{14}O_{12}$,
$C_{28}H_{12}O_{10}$,
t, $C_{28}H_{14}O_{12}$,
$C_{28}H_{12}O_{12}$,
in, $C_{26}H_{12}O_{10}$,
$C_{26}H_{10}O_{10}$ + aq.,
$C_{24}H_{12}O_{10}$.

---

nnus-Beeren (Persischen-,
Gelbbeeren).

in.

schäftigt, eine Methode zur
der Farben auf der Faser zu
emeinen ganz befriedigende
ffentlichung später erfolgen
, Quercitrongelb von Beeren-
den. Diess veranlasste mich
hung der Rhamnusfarbstoffe,
eile.
egenheit übersichtlich darzu-
chichtlichen Ueberblick vor-
ändig zu machen suche, als

stellung eines Rhamnusfarb-
gewesen zu sein (dies. Journ.
t frischen Beeren, deren Saft
Auskochen des Pressrück-
rbstoff erhielt, dem er den

lamen *Rhamnin* beilegte. Eine Analyse hat er da
emacht, und was er über dessen Eigenschaften sag
iit keinem der später von anderen dargestellten
ollständig überein, lässt jedoch die grösste Aehnlic
em Rhamnetin Gellatly's erkennen.

Nach Fleury hat Kane (Phil. Magazine [3], t
ie persischen Beeren, jedoch, wie alle Späteren, im
eten Zustande, untersucht. Er hat zuerst darauf
am gemacht, dass im Handel zwei in ihrem Aussel
hrem Bestande verschiedene Sorten derselben vo
rovon er die einen von „olivengrüner" Farbe für
öllig reifen, die anderen von „dunkelbrauner" Far
eifen Beeren hält. Die letzteren enthalten vorh
ur einen in Wasser und Alkohol löslichen, in Aetl
ichen Farbstoff, welcher „extractartig" und „oliven
nd den er desshalb *Xanthorhamnin* nennt. In der
st zwar das Xanthorhamnin ebenfalls vorhanden, neb
ommt jedoch noch ein zweiter, in Wasser unlösl
ether und kochendem Alkohol leicht löslicher Farl
elcher wegen seiner goldgelben Farbe *Chrysorh*
annt wurde. Das Chrysorhamnin kann in Xanth
bergehen, wenn es unter Luftzutritt mit Wasser
chale gekocht und Alles zur Trockenheit verdam
Kane zog diesen Weg der Darstellung demjen
raunen Beeren vor. Seine Analysen lieferten ihm
ahlen für

	Chrysorhamnin		Xanthorhamnin
	1.	2.	
C	58,23	57,81	52,55
H	4,77	4,64	5,15

Die Abwesenheit des Chrysorhamnins in den
eeren" bestätigten Binswanger und Winkler (J
on Liebig und Kopp 1849, p. 488). Diese, au
eine eigene Untersuchung festgestellte Thatsache
päter nicht hinreichend beachtet worden zu sein.

Gellatly nämlich (Chem. Centralbl. 1858, p. 47
her später über diesen Gegenstand arbeitete, führt
r durch Ausziehen der Beeren mit Aether kein Chry

hat drei Farbstoffe unterschieden, die er *Oxyrhamn*
ninhydrat und *Rhamnin* nennt. Er führt jedoch nur
über deren Eigenschaften an und hat dieselben be
Analyse bei 140° C. getrocknet, weshalb seine Za
denen der übrigen Autoren nicht wohl vergleichbar si

Lefort (Compt. rend. t. 63, p. 840 u. 1081) f
dass es zwei isomere Rhamninfarbstoffe gebe, wovon d
„*Rhamnegin*", in Wasser löslich, der andere, „*Rhamnin*"
unlöslich sei. Für beide stellt er, ohne Angabe seiner
tischen Resultate, die Formel $C_{12}H_6O_5 . 2HO$ auf. Das
negin soll durch Lösen in concentrirter oder verdünnter
Schwefelsäure, Salzsäure und eine gewisse Anzahl ne
Salze (die nicht näher bezeichnet sind) in Rhamnin über
Nach seiner Ansicht bildet sich in den Beeren das Rhan
früher als das Rhamnin, und beim Färben verbindet si
das erstere mit der Faser.

Schützenberger endlich sagt in seinem Trai
matières colorantes t. 2, p. 444, er habe mit Bertèc
Rhamnetin Gellatly's studirt, und gefunden, dass
mit Kalihydrat zusammen geschmolzen, wie Quercet
baillte. Er stellt für dasselbe die Formel $C_{12}H_{10}O_5$ au

Die im Vorstehenden angeführten Arbeiten lassen
nen, dass es zwei verschiedene Arten von Rhamnusbeer
mindestens zwei verschiedene Arten von Rhamnusfarb
giebt. Ob die Verschiedenheit der Beeren durch ein
schiedenen Grad der Reife bedingt ist oder durch die A
mung von verschiedenen Rhamnusarten, lässt sich mit
heit nur in der Heimath dieser Sträucher ausmachen.

Die Existenz zweier Farbstoffe ist durch die M
der vorliegenden Untersuchungen bestätigt, und m
wohl annehmen, dass Fleury's und Lefort's R
Kane's Chrysorhamnin und Gellatly's Rhamnetin de
Körper in verschiedenen Graden der Reinheit bedeute
selbe gilt, glaube ich, von Gellatly's Xanthorham
Lefort's Rhamnegin; dagegen halte ich Kane's
rhamnin nicht für übereinstimmend mit dem Xantho
von Gellatly, wie ich später noch darzuthun Gel
haben werde. Drei verschiedene Farbstoffe hat bis jet

Ortlieb noch Niemand beobachtet, und über die Beziehungen der unzweifelhaft vorhandenen beiden sind die Angaben sehr widersprechend. Kane glaubt, wie schon angeführt, dass das Xanthorhamnin aus dem Chrysorhamnin entstehe; Gellatly hat das letztere durch Spaltung des ersteren erhalten, und Lefort hält beide für isomer und das Rhamnegin ohne Spaltung in Rhamnin überführbar. Endlich ist es noch zweifelhaft, ob das Rhamnetin identisch mit Quercetin ist, mit welchem es allerdings wenigstens sehr grosse Aehnlichkeit hat; dass Xanthorhamnin mit Quercitrin nicht identisch sein kann, ist wohl klar.

Durch die vorliegende Arbeit hoffe ich zur Lösung wenigstens der wichtigsten Zweifel beizutragen. Ich habe zu derselben Beeren verwendet, welche zu den olivengrünen gehören und beim Zerstossen ein Pulver von angenehm grünlich-gelber Farbe lieferten. Durch blosses Anrühren desselben mit Wasser
n durch Gaze konnte daraus rohes Rhamnetin
Menge erhalten werden. Für meinen Zweck
sen von dieser Art der Darstellung abgesehen,
chenswerth war, so Viel als möglich von den
standtheilen der Beeren zu isoliren.
rden die Beeren durch wiederholtes Auskochen
ther, der von den Farbstoffen nur wenig löste,
ladurch nicht weniger als 2 p.C. eines schmie-
halten, welches mit dem aus braunen Beeren
ben erwähnten, identisch zu sein schien. Die
llung war eine doppelte: Ein Theil der Beeren
inander mit Wasser und Weingeist ausgekocht,
gen durch neutrales und basisch-essigsaures
lt u. s. w. Ein anderer Theil dagegen wurde
rängungsapparate zuerst mit Weingeist von
mit Wasser und endlich mit Aether erschöpft.
e gelangte ich dahin, folgende Stoffe in mehr
einem Zustande aus den Beeren abzuscheiden:
löslichen Farbstoff, der zweckmässig *Rhamnin*
n kann; den in Wasser unlöslichen Farbstoff,
einen durch Leimlösung fällbaren Körper, den
gerbstoff bezeichnen will; eine stickstoffhaltige

ndung, die ihrer Eigenschaften wegen *Rhamni*
n kann; einen gummiartigen Körper, *Rhamn*
eres ist wahrscheinlich identisch mit dem Sa
es bei der Spaltung des Rhamnins entsteht.
Das *Rhamnin* ist neben Gummi und Gerbstoff in d
gen Auszügen enthalten. Versetzt man diese in
nen mit absolutem Alkohol, so entsteht zuerst e
welche nach einiger Zeit als schmieriger, fast
, schwarzbrauner Niederschlag fest an den Wär
em Boden des Gefässes sich absetzt. Er bes
Rhamningummi mit wenig Rhamnin. Bringt
ügte Portion Alkohol keine Trübung mehr be
eine solche auf Zusatz von Aether ein. All
ung verwandelt sich beim Umrühren oder
ll in käseartige Flocken von rein gelber Farbe
nicht völlig reinem Rhamnin bestehen. In der ä
geistigen Flüssigkeit bleibt noch eine gering
n neben Gerbstoff gelöst.
Das durch Aether, wie eben bemerkt, abge
nnin war amorph; beim Auswaschen mit Aet
ichst rasch geschehen muss, wenn man ein sch
erhalten will, zogen sich die Flocken auffäll
und beim raschen Trocknen im Vacuum erhiel
goldgelbe Masse von der schwammigen Besc
Tannins. Auf dem Filter zerfloss ein Theil de
zog sich, wie Fett, in das Papier. Ein solches Z
stellenweise auch beim Trocknen im Vacuum
amen Eintrocknen in der Wärme oder bei gew
peratur statt. Das Rhamnin hinterblieb dabei a
e Masse, wie sie stets aus schwach weingeist
riger Lösung erhalten wurde.
Krystallisirt konnte ich es nur durch ganz lang
ge Verdunstung der alkoholischen Lösung od
enweisen Zusatz von Aether zu einer solchen
henräumen erhalten. Unter dem Mikroskop
o erhaltenen Krystalle als dünne Nadeln; i
theils blassgelb, theils goldgelb. Selbst dur
Behandlung auf gleiche Weise war es mir u

ıen stickstoffrei zu erhalten; die
ıvon bis zu 0,8 p.C., obgleich sie

t und Essigsäurehydrat ist das
ratur, in absolutem Alkohol nur
daher tritt eine Fällung ein, wenn
nten weingeistigen Lösung abso-
rd. Dabei schmolz es, wie auch
und die Flüssigkeit sättigte sich
ı Erkalten erstarrte. Das Ausge-
t krystallisirt, sondern bestand,
ıen, aus sphärischen, den Hefen-
ı. Auch in einem Gemische von
Rhamnin nicht unlöslich; dagegen
Aether und von Chloroform gelöst.
igte Rhamnin besitzt nur einen
hrend das weniger reine deutlich

esitzt eine schön goldgelbe Farbe,
weingeistigen bei längerem Stehen
rd nicht gefällt durch essigsaures
asisch-essigsaures Bleioxyd, essig-
: und schwefelsaure Thonerde (die
ohne Dichroismus), Zinnchlorür
berchlorid, salpetersaures Silber-
ung bei gewöhnlicher Temperatur.
ser entwickelt sich vorübergehend
d die Flüssigkeit trübt sich. Beim
Kupferoxyd entsteht ein brauner
ochen mit salpetersaurem Silber-
rauer Farbe und geringem Spiegel
üssigkeit eine auffällige Färbung
pferlösung wird beim Erwärmen
gte Rhamnin nicht reducirt. Thon-
Wärme und im Ueberschusse an-
· Lösung ziemlich vollständig.
ıst von 80 p.C. ist weniger intensiv
und wird von den Bleisalzen bei

gewöhnlicher Temperatur schön und rein gelb (mit einem Stich ins Orange) gefällt. Gegen essigsaures Kupferoxyd und salpetersaures Silberoxyd verhält sie sich in der Hauptsache wie die wässerige Lösung; doch ist der Silberniederschlag dunkler und ohne Spiegel.

Eisenchlorid färbt die Lösungen tief olivengrün, Nitroprussidnatrium beim Erwärmen dunkelbraunroth, Chlorkalklösung (auch übermangansaures Kali) schön und tief dunkelgrün. Ueberschuss dieser Reagentien färbt braunroth; die Lösungen derselben müssen deshalb sehr verdünnt genommen werden. Das Verhalten gegen diese Reagentien ist indessen nicht charakteristisch für das Rhamnin, da alle Glieder der Melingruppe (das Morin eingeschlossen) in ähnlicher Weise verändert werden und dabei nur gradweise Verschiedenheiten zeigen.

Weder schwefelsaures Natron, noch Chlornatrium, noch verdünnte Schwefelsäure bringen in der wässerigen Lösung eine Fällung hervor. Dagegen ist das Rhamnin spaltbar durch Säuren und durch das erwähnte Rhamninferment; Emulsin und Malzaufguss sind ohne Wirkung. Verdünnte Schwefelsäure spaltet bei gewöhnlicher Temperatur in 24 Stunden, in kurzer Zeit beim Erwärmen. Eine Lösung des Rhamnins in concentrirter Schwefelsäure erleidet bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit dieselbe Veränderung. Der Vorgang eines Spaltungsprocesses hierbei ist dadurch erkennbar, dass neben dem ausgeschiedenen unlöslichen Rhamnetin in der Lösung sich ein gummiartiger Körper befindet, welcher beim Kochen alkalische Kupferlösung reducirt.

Mit Alaun oder Zinnsalz gebeizter Thibet wurde von der wässerigen Lösung entweder gar nicht oder doch nur ungenügend gefärbt. Die Färbung trat jedoch in sehr befriedigender Weise ein, wenn der Rhamninlösung etwas von dem Rhamninferment oder von einem wässerigen Aufgusse der olivengrünen Beeren beigemischt wurde. Hieraus folgt, dass beim Färben mit Rhamnusbeeren nicht Rhamnin (Rhamnegin, Lefort), sondern Rhamnetin sich mit der Faser verbindet, und es erklärt sich, wesshalb die braunen Beeren, ungeachtet ihres Reichthums an Rhamnin, sich nicht zum Färben eignen.

(Persischen-, Avignon- (

Zugl... ich ist damit aber auch d...
welc... dass man dieselben nutzbar
schei... nen die Glukoside überhau...
Fas... zu verbinden, als ihre anal...
auch... mit der Ruberythrinsäure ...
fahr... ng gemacht und mit dem ...
es s... ch, wie ich mich überzeugt h...
Mit der nun auch durch mei...
Sp... tbarkeit des Rhamnins steh...
und Lefort in Widerspruch. D...
des Rhamnins mit dem Rhamnet...
ist es doch kaum begreiflich, wi...
Wasser unter Luftzutritt wieder
werden sollte. Durch Behandl...
Rhamnins auf die von Kane am
Weise habe ich denn auch bei ...
Rhamnin erhalten. Vielleicht fi...
den, von mir gemachten Beobach...
Erklärung. Als ich nämlich unv...
netin auf gleiche Weise behande...
stand, welcher theilweise in Was...
hinterliess auch nach dem Abda...
des Ansehen von Kane's X...
setzung zeigte da...
bei 100° getrock...
alkalisch reagirte, C...
C 52,9 und H 6,...
nicht die des Rham...
Alaun gebeizten Thib...
en Stich. Sie wurd...
ter Schwefelsäure ge...
Bleioxyd brachten sc...
rschläge hervor. Al...
men reducirt. Im Ue...
geführten Reagentien
das Wahrscheinlichs...
Rhamningerbstoff ...
, welche dem Rhan...

Bei der Schwierigkeit der Reinigung, welche ich sowoh das Rhamnin als für das Rhamnetin fand, ist es wohl dep dass Kane ebenso wie Lefort nicht vollkommen reine S unter den Händen gehabt haben, und daraus würden sich Angaben erklären.

Was die Zusammensetzung des möglichst gerein jedoch noch nicht vollkommen stickstofffreien Rhamni trifft, so weichen die von mir erhaltenen analytischen I tate von denen Gellatly's ab, was möglicherweise in verschiedenen Grade der Austrocknung seinen Grund Die von mir untersuchten Proben waren zuerst im V über Schwefelsäure getrocknet, sodann im Schiffchen bi Schmelzen erhitzt worden und zeigten sich aschefrei.

1) 0,1285 = CO_2 0,255 HO 0,0615,
2) 0,116 = CO_2 0,2355 HO 0,0600,
3) 0,196 = CO_2 0,389 HO 0,0966.

In 100 Theilen:

	1.	2.	3.	Mittel
C	54,120	54,209	54,141	54,156
H	5,317	5,747	5,527	5,530
O	—	—	—	40,314

No. 1 und 2 aus olivengrünen, No. 3 aus braunen dargestellt.

Diese Zahlen stimmen mit den von Rochleder f Ruberythrinsäure (C 54,1, H 5,t), von Hlasiwetz (C H 5,15) und von mir (C 54,2, H 5,3) für das Quercit fundenen sehr nahe überein. Mit der Ruberythrinsä das Rhamnin selbstverständlich nicht in Beziehung zu b während der Annahme, dass es mit dem Quercitrin i sei, Nichts entgegen zu stehen scheint.

XVII.

Ueber die Werthbestimmung des Indigs.

Von

Georg Leuchs in Nürnberg.

Die Versuche der Herren Erdmann und Frisch (dies. Journ. 92, 485), welche durch die von Ullgren (dies. Journ. 97, 57) bestätigt wurden, haben den Beweis geliefert, dass die bekannten, auf Zerstörung des in Schwefelsäure gelösten Indigs durch titrirte oxydirende Flüssigkeiten beruhenden Methoden der Werthbestimmung des Indigs viel zu hohe Zahlen geben, da ausser dem Indigblau auch andere das Indigblau im Indig begleitende Stoffe von den Massflüssigkeiten verbrauchen. Diese ebenso interessanten als werthvollen Untersuchungen waren die Veranlassung zur Aufstellung nachstehender Prüfungsmethoden, welche auf die bekannte Erscheinung des Verblauens einer durch Alkalien und reducirende Stoffe hergestellten Indigweisslösung durch Einwirkung:

a) des Sauerstoffs der Luft,

b) von oxydirenden Flüssigkeiten,

beruhen.

ad a. *Bringt man nämlich aufs feinste geriebenen Indig durch Alkalien und reducirende Stoffe in Lösung, entfernt, wenn erforderlich, die letzteren und lässt die Indigweisslösung durch Schütteln mittelst Luft verblauen, so sollte das verbrauchte Sauerstoff- resp. Luftvolumen ein genaues Maass für den Indigblaugehalt sein.*

Die angestellten Versuche bestätigten diese Voraussetzung.

Nach der Rechnung sollten nämlich

1,00 Grm. reines Indigblau resp. Indigweiss bei 760 Mm. Bar. 46,29 C.C. mit Feuchtigkeit gesättigten Sauerstoff, resp. Luft von 17° C. verbrauchen.

Die Versuche ergaben dagegen bei durch Verblauen einer Indigweisslösung dargestelltem und durch Sublimation etc. weiter gereinigten Indigblau bei demselben Barometerstand und Temperatur:

für 0,50 Grm. Indigblau 23,03 C.C., :
46,06 C.C.;

für 0,50 Grm. Indigblau 22,75 C.C., .
45,5 C.C.

In gleicher Weise stimmen die Ergeb
velche ich mit Indigsorten des Handels
enigen, die derselbe Indig beim Wägen des
ösung durch Lufteinschlagen erhaltenen, a
getrockneten Indigblaus gab.

Es wurden nämlich bei ordinärem .
genau 27 p.C. reines Indigblau gefunden.

0,431 Grm. desselben Indigs brauchten
sprechend 0,1166 Grm. oder 26,8 p.

0,2155 Grm. desselben Indigs 2,75 C.C.
27,5 p.C. Indigblau.

Zwei andere Versuche gaben 26,5 un

Ich unterlasse es, eine detaillirte An
ınter Anwendung der verschiedensten R
zum Theil sehr zusammengesetzter Appar
ung mir viel Mühe und Zeit kostete, an
zu machen und erwähne nur, dass

bei Anwendung von Eisenvitriol und E
mittel die genauesten Zahlen erhalten w
Verwendung von Kalilauge und Glukose lei
Ausführung ermöglicht, die Methode mir i
stimmende Zahlen gegeben hat;

dagegen in mehreren wiederholten
ler Fall war, ob in Folge unvollständig
ndigweisses oder des Gehalts an durch
Luft oxydirbaren Stoffen oder gemachter
führung lasse ich unentschieden.

Ich gehe sogleich zu der unter b) erwäh
der Bestimmung des Indigblaus resp. In
oxydirende Flüssigkeiten,
welche mir stets nahezu übereinstimmende Z
ausserdem vor der eben beschriebenen den V
auch von Nichtchemikern ausgeführt werden k

Führt man den Indig durch Vitriol und

weisskalklauge über, nimmt einen Theil der klaren Indiglösung heraus und lässt ihn in eine mittelst Schwefelsäure angesäuerte schwefelsaure Eisenoxydammoniaklösung laufen, so findet sofort vollkommenes Verblauen statt unter Bildung von Wasser und Reduction einer dem vorhandenen Indigweiss und gebildeten Indigblau entsprechenden Menge Eisenoxyds zu Oxydul, welch letzteres, nach dem Abfiltriren des Indigblaus, auf eine der bekannten Methoden, z. B. durch $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung gemessen werden kann. Zur Begründung der Anwendbarkeit der Methode wurde eine Indigweisslösung bereitet durch Auflösen von 10 Grm. Indig in 3000 Grm. Wasser unter Zuhülfenahme von 35 Grm. Kalk und 30 Grm. Vitriol.

Das Verblauen dieser Lösung wurde durch Aufgiessen von etwas Petroleum zu verhüten gesucht.

Von der Lösung wurden 50 C.C. herausgenommen und zu 100 C.C. obiger Eisenoxydlösung gegeben. Nach dem Abfiltriren des ausgeschiedenen Indigblaus wurden:

a) für 50 C.C. Flüssigkeit 1,75 C.C.,
b) für 50 C.C. Flüssigkeit 1,75 C.C.,
c) für 40 C.C. Flüssigkeit 1,45, also für 50 C.C. = 1,8 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung

verbraucht.

Der Versuch wurde in gleicher Weise wiederholt und das erste Mal ganz gleiche Zahlen erhalten, das zweite Mal dagegen

a) für 50 C.C. = 1,75 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung,
b) für 50 C.C. = 1,8 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung

verbraucht.

Hiermit ist der Beweis geliefert, dass gleiche Mengen Indigweiss gleiche Mengen Eisenoxyd reduciren.

In der Mehrzahl der Fälle wurden für 50 C.C. Flüssigkeit 1,75 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung verbraucht. Wir haben aber 50 C.C. Indigweisslösung mit 100 C.C. Eisenoxydlösung versetzt, demnach obige Zahl zu verdreifachen, um die für 50 C.C. Indigweisslösung verbrauchten C.C. chromsaure Kalilösung zu finden und erhalten so 5,25 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Lösung für 50 C.C. Indigweisslösung.

Bei einem weiteren Versuch versetzte man 100 C.C. der-

selben Indiglösung mit 20 C.C. $^1/_{10}$ Eisenoxydlösun
brauchte nach der Filtration für je 50 C.C. Flüssigk

a) 4,5 C.C.
b) 4,25 C.C.

im Mittel 4,37 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung
demnach für 120 C.C. Flüssigkeit oder 100 C.C. Indi
lösung 10,49 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung

Es wurden ferner 200 C.C. Indigweisslösung mit
einer etwas stärkeren als $^1/_{10}$ normalen Eisenoxydlösun
setzt und vom Filtrat

für 50 C.C. 4,7 C.C.
„ 100 „ 9,3 „

also für 150 C.C. 14,0 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösu
und demnach für 220 C.C. Flüssigkeit oder 200 C.C.
weisslösung 20,54 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung verbr

Die oben genannten Versuche haben demnach ergel

für 50 C.C. Indigweisslösung 5,25 C.C.
für 100 C.C. Indigweisslösung 10,49 C.C.
für 200 C.C. Indigweisslösung 20,54 C.C. $^1/_{10}$ chrom
Kalilösung.

In ähnlicher Weise wurden 3 weitere Versuche mi
einer ganz schwachen Indiglösung angestellt und

für 50 C.C. 0,8 C.C.
für 100 C.C. 1,5 C.C.
für 150 C.C. 2,4 C.C. $^1/_{10}$ chromsaure Kalilösung

verbraucht.

*Diese Versuche liefern den Beweis, dass proportionale
Indigweiss proportionale Mengen Eisenoxyd reduciren.*

Diess wurde durch zwei weitere Versuche bewa
Zu dem ersten Versuch verwandte ich 1,40 Grm.
schwefelsaures Eisen und Kalk und 340 C.C. Wasser;
zweiten 2,10 Grm. desselben Indig, eben so viel E
Kalk und Wasser. Von den erhaltenen Indigweiss
wurden je 100 C.C. herauspipettirt, die ersten 100
20 C.C., die zweiten 100 C.C. zu 30 C.C. $^1/_{10}$ Eisenox
gegeben und das Indigblau abfiltrirt. Das Filtrat br

für 50 C.C. a) 3,45 C.C.
b) 3,45 C.C. $^1/_{10}$ Chromlösung.

00 C.C. Indigweisslösung = 8,28 und
sung (oder 1,40 Indig) = 28,152 C.C.

auchten:
.C.
.C. 1/10 Chromlösung,
= 100 Indigweisslösung = 12,35 C.C. oder
ng (= 2,10 Indig) = 41,99 C.C. 1/10 Chrom-

rwendete Indigmenge verhält sich zu der
a wie 3 : 2 und sollten demnach die gefun-
Chromlösung in gleichem Verhältniss stehen,
ıat der Fall ist, denn

3 : 2 = 41,99 : x

ıstatt der gefundenen 28,152 C.C. Chromlösung.

renz beträgt 0,159 C.C. Chromlösung und er-
klein, wenn man bedenkt, dass das Endergebniss
a Verzehnfachung der ursprünglich für 50 C.C.
verbrauchten C.C. 1/10 Chromlösung erhalten

ibt noch übrig, zu entscheiden, ob obige Methode
richtig ist. Zu diesem Zwecke wurden von der
en mit der schwächeren Indigweisslösung vermischten
Lösung zweimal 100 C.C. herausgenommen.

ersten 100 C.C. wurden mit Luft geschüttelt, filtrirt,
igblau auf dem Filter mit destillirtem Wasser und
are und zu wiederholten Malen dann noch mit destil-
Wasser ausgewaschen, bei 100° C. getrocknet und ge-
n. Man erhielt 0,1175 Grm. Indigblau.

Die zweiten 100 C.C. in Eisenoxydlösung gegeben, mittelst
Chromlösung gemessen und für die ganze Menge 9,1 C.C.
aucht.

1 Aeq. Indigweiss ist im Stande aus 1 Aeq. Eisenoxyd
Aeq. Oxydul zu bilden, denn

$$C_{16}H_6NO_2 + Fe_2O_3 = 2FeO + C_{16}H_5NO_2 + HO.$$

1 C.C. 1/10 Chromlösung entspricht aber 2/10000 At. Eisen-
oxydul oder 1/10000 At. Eisenoxyd, Indigweiss oder Indigblau

in und hiervon 100 C.C. mittelst $^1/_{10}$ chromsaurer Lösung ge-
sen. Man verbrauchte 56 Theilstriche ($= \frac{56}{5} = 11,2$ C.C.).
rde zu dem Versuche 1,31 Grm. Indig verwendet worden
, so würde ich 58,36 Theilstriche verbraucht haben und
se Zahl dem Procentgehalt an Indigblau entsprechen.

100 C.C. der zweiten Indiglösung wurden durch Luftein-
lagen blau gemacht, mittelst Salzsäure übersättigt, der
iderschlag mittelst Wasser gewaschen, getrocknet und ge-
gen. *Man erhielt* 0,234 *Grm. Indigblau.*

Diese 100 C.C. Lösung (oder = 0,2346 Indigblau) ent-
rechen dem $^1/_3$ Theil der ganzen verwendeten Indigmenge,
so: $\frac{1,257}{3} = 0,419$ Grm. Indig.

Nach obigem Versuch enthält dagegen 1,00 Grm. Indig
demnach 0,419 *Grm.* 0,244 *Grm.* Indig-
ihezu mit der durch Wägen erhaltenen
ferner in beiden Stöpselgläsern die her-
C.C. Indiglösung durch Wasser ersetzt,
ekorkt, nach vollkommenem Gelbwerden
C.C. Eisenalaunlösung versetzt und von
100 C.C. mittelst chromsaurer Lösung

in beiden Fällen 37,5 Theilstriche, da
che 56 Theilstriche chromsaurer Lösung
verdünnter war, so hätte ich nach der
ollen:

56
− 18,66
37,34 Theilstriche.

Jebereinstimmung.

*ist ausserdem, dass im Indigsatz kein Indig-
ngelöst enthalten war.*

XVIII.

Ueber die Bestimmung des Schwefelgehalts im Rohe

Von

Dr. Wilh. Gintl,

Docenten für Chemie an der k. k. Universität zu Prag.

(A. d. 58. Bde. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch.
Juli 1868.)

Die bisher zur Bestimmung des Schwefelgeh
Roheisen in Anwendung gebrachten Methoden las
wesentlich auf zwei Principien zurückführen. Sie
entweder auf einer directen Oxydation des Rohei
Fällung und Bestimmung der durch Oxydation des
denen Schwefels entstandenen Schwefelsäure als
oder sie bezwecken zunächst die Ueberführung de
denen Schwefels in Schwefelwasserstoff, durch de
setzung mit einem geeigneten löslichen Metallsalze
unlösliches Schwefelmetall dargestellt und dieses
direct gewogen oder, was präciser ist, nach vo
Oxydation desselben ein passendes schwefelsaures
gestellt und aus der Menge dieses endlich der ursp
Schwefelgehalt berechnet wird. Die ersteren, zu
von Morfit und J. Booth *) angewandte und
J. Nicklès **) empfohlene gehören, sind, wie das
E. Nicholson und D. Price ***), dann von G. Li
so wie von R. Fresenius ††) erörtert worden ist,
ich mich neuerlich wiederholt zu überzeugen G
hatte, ziemlich unzuverlässig und kaum anzuempfe
rend letztere, welche ursprünglich von E. Nicho
D. Price in ihrer unten genannten Abhandlung a
und später von G. Lippert sinnreich modificirt wu
unter Beachtung der zuletzt von R. Fresenius

---

*) Chem. Gaz. Oct. 1853, No. 264, p. 386 u. No. 265, p.

**) Compt. rend. t. 55, 503.

***) Philos. Magaz. (4) 11, No. 71, p. 169.

†) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 39.

††) Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 2, 439, so
Anleitung zur quant. chem. Analyse, 5. Aufl., p. 823.

flichen Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse
;egebenen Sicherheitsmaassregeln ohne Zweifel völlig ge-
ie Resultate erreichen lässt. Dagegen lässt sich anderseits
ht läugnen, dass eben diese letztere Methode der Schwefel-
stimmung, was ihre Ausführung erfordert, ziemlich mühe-
l und zeitraubend ist, wie denn auch der Umstand, dass
n völliger Sicherheit halber immer genöthigt ist, den in
lzsäure unlöslichen Rückstand mit salpetersaurem und
hlensaurem Natron zu schmelzen, und die so erhaltene
asse weiter auf Schwefelsäure zu prüfen und diese nöthigen-
lls zu bestimmen; abgesehen dass die Complication, die
a Verfahren hierdurch erleidet, eben nicht zur Verminde-
eiträgt. Es schien mir unter diesen
erflüssig, ein einfacheres Verfahren
wefelgehalts aufzusuchen, und an-
oheisenanalysen, wie sie mir im
iederholt vorgekommen sind, hatte
, darauf bezügliche Versuche anzu-
o günstig waren, dass ich das Ver-
lung sie mich führten, als ein recht
lung für werth erachte. Mein Ver-
enden pflege, ist in Kürze folgendes.
ne, nicht zu geringe Menge des zu
rtheilten Roheisens in einen geräu-
lbergiesse dasselbe mit etwa der
ssig concentrirten, vom Säureüber-
ı Auflösung von Eisenchlorid, und
em Kolben eine geneigte Stellung
r mässigem Erwärmen. (Es genügt
auf 23—30° C.)
entwicklung und unter Bildung von
r oben angegebenen Zeit die Lösung
ıs, und es hinterbleibt endlich eine
velche neben geringen Mengen noch
, sämmtlichen Graphitkohlenstoff,
wie fast den gesammten Silicium-
ıält. Wird nunmehr dieser, nicht
f einem Filter gesammelt, möglichst

rasch gewaschen und endlich getrocknet, so hat m
Material, durch dessen directe Oxydation man leicht
ohne Verlust befürchten zu müssen, sämmtlichen Sc
in Schwefelsäure überführen und als Barytsalz weite
Wägung zuführen kann. Die Oxydation nehme ich i
Art vor, dass ich die genannte rückständige Masse s
dem Filter in einen Porzellantiegel eintrage, dessen B
mit einer Schicht eines Gemenges von drei Theilen salp
saurem Kali und einem Theile Aetzkali, beide selbstverst
lich schwefelsäurefrei, überdeckt ist, und nach dem Eintr
des zu oxydirenden Materials dieses weiter mit einer Pa
des oxydirenden Gemenges überschichte. Der so beschic
Tiegel wird anfangs mässig und erst allmählich stär
erhitzt, und zwar so lange, bis eine möglichst vollständ
Oxydation erreicht ist. Die erhaltene Schmelze, welche n
mehr allen Schwefel als schwefelsaures Salz neben gleic
zeitig entstandenem phosphorsauren, kohlensauren u
kieselsauren Salze und einer Partie von Eisenoxyd enthä
wird geradezu in Wasser gelöst, die Lösung vom Ungelöste
abfiltrirt, und aus dem klaren Filtrate nach dem Ansäuer
mit Chlorwasserstoffsäure mittelst Chlorbaryum sämmtliche
Schwefelsäure als Barytsalz gefällt, und endlich als solches
der Wägung unterworfen. Die Resultate dieser Bestimmungs-
methode fallen, sofern mit irgend einiger Präcision gearbeite
wird, sehr genau aus, und weichen kaum wesentlich von de
nach der von G. Lippert und R. Fresenius mit Recht
zuverlässig empfohlenen Methode erhaltenen Resultaten
So fand ich in einer Sorte Roheisen bei Bestimmungen
der G. Lippert'schen Methode, und zwar:

Bei der Bestimmung I. den Schwefelgehalt = 0,197
„ „ „ II. „ „ = 0,178
Im Mittel sonach . . . . = 0,187

Bei der Bestimmung nach meinem oben erörterten
fahren, und zwar:

Bei der Bestimmung I. den Schwefelgehalt = 0,2[illegible]01 p
„ „ „ II. „ „ = 0,[illegible]89 p
Im Mittel sonach . . . . = 0,[illegible]95

derselben oder einer ähnlichen Partie Seide beim Sou
pari geblieben sein sollte. Als aber nach dem Kaufe
fraglichen Waare grössere Partien derselben zwei F
zum Souplefärben übergeben waren, mit der Empfe
dieselben sorgfältig zu behandeln, damit keine Gew
abnahme stattfinde, berichtete bald der eine der
Färber, dass schon durch blosses Auswaschen die Se
10 p.C. abgenommen habe, und dass dabei eine Unma
Unreinigkeiten in das Waschwasser übergegangen se
demnach von Parifärben keine Rede sein könne. Der
Seidenfärber berichtete dasselbe und schlug die che
Untersuchung des trübe gewordenen Auswaschwass
indem er selbst durch praktische Erfahrung zu der
gelangt war, dass eine Beschwerung der Seide mit P
oder Palmöl oder Bleizucker stattgefunden habe.

Ich erhielt zur Untersuchung: 1) eine schmutzig g
weisse trübe Flüssigkeit, das heisst eine Sodalösung
der Färber eine Partie Seide zur vorläufigen Unter
behandelt hatte; 2) eine Anzahl Seidenstrangen, wi
Bandfabrik gekauft hatte.

Die Substanz, durch welche die Sodalösung getr
bestand aus: a) einer geringen Menge eines wachsä
Körpers, b) viel kohlensaurem Kalke, ziemlich viel
saurer Magnesia, ziemlich viel Gyps, nebst etwas T
Eisenoxyd und Phosphorsäure. Da aber in Folge Ein
von Soda (unreine calcinirte des Handels) auf die
schwerung der Seide angewandten Stoffe diese eine
derung erlitten, das heisst in andere Verbindung
umgewandelt haben konnten, so war eine Untersuch
Seide selbst nothwendig.

Die Seide verlor beim Trocknen bei 100° C. 7,
wichtsprocente Feuchtigkeit;

durch Behandlung mit kaltem destillirten Wasser . . . . . . 7,158 p.C.
und durch weitere Behandlung mit kochendem Wasser . . . . . 2,796 p.C.
} 9,9

was mit dem Resultate der beiden Färber übereinstim

wässerigen Auszüge enthielten *mechanisc*
kohlensauren Kalk, etwas kohlensaur
. etwas Eisenoxyd und Thonerde; *wirklic*
lcium, wenig Chlormagnesium und etwa

ere Strange gab an kaltes Wasser theils me
endirt, theils wirklich gelöst 7,384 p.C. ab
2 p.C. Mineral- und 4,962 p.C. organische Stoffe
s Wasser gab sie weitere 4,163 p.C. ab, wovo
35 p.C. mineralischer Natur waren, und hiervo
C. wirklich gelöst wurden.

Einlegen der Seide in concentrirtes Schwefel
wasser konnte selbst nach Verfluss von 12 Stunde
nderung bemerkt werden, und in einem salzsaure
der Seide entstand durch Schwefelwasserstoffga
lung.

Seide hinterliess eine grauliche Asche, deren wässe
szug starke alkalische Reaction zeigte, und nebs
von Kohlensäure: Schwefelsäure, Chlor, Kalk, Magne
Natron enthielt, während in der salzsauren Lösun
Wasser unlöslichen Aschentheile keine schwere
e, wohl aber Eisenoxyd und Thonerde, Phosphorsäure
alk und Magnesia enthalten waren. Beim Uebergiesse
ach Behandlung mit Wasser gebliebenen Rückstands de
e mit Salzsäure zeigte sich starkes Brausen, das vo
lensäure herrührte.

Die Seide gab ausser den unorganischen Stoffen noc
en eiweissartigen und namentlich einen leimartigen Sto
kaltes Wasser ab.

Unstreitig war etwas mit der Seide geschehen. Wen
uch die Anwesenheit von Chlornatrium darauf hindeutete
dass die Seide mit Meerwasser in Berührung gekommen sei
konnte, so bewiesen doch die anderen vorgefundenen Mineral
salze, namentlich der kohlensaure Kalk und die kohlensaur
Magnesia, dass eine absichtliche Beschwerung stattgefunde
haben musste. Auch die Menge des Chlorcalciums und Chlor
magnesiums ist im Verhältnisse zu derjenigen des Chlor
natriums zu gross, als dass die Anwesenheit dieser beide

ffe der Berührung der Seide mit Meerwasser ng
den dürfte.

Beschwerungen der Seide kommen nicht selten
en oft den Nachtheil, die Seide mit der Zeit un
den Glanz und die Glätte zu nehmen, auch eine
nahme der Farbstoffe zu verursachen. Letztere
l zeigte sich deutlich beim Färben der untersucht
Anilingrün.

II. Zusammensetzung gepressten Torfs aus der Schw

Derselbe enthielt im lufttrockenen Zustande:

Wasser	23,167 p.C.	100 p.C.
Aschenbestandtheile .	7,865 „	
Kohlenstoff	40,095 „	
Wasserstoff	4,528 „	
Sauerstoff	21,505 „	
Stickstoff	2,840 „	

Die Asche enthielt: Chlor, Schwefelsäure (sehr
ren von Phosphorsäure, Natron, Magnesia, Kalk
l), Thonerde, Eisenoxyd und Kieselerde (sehr viel).

Gehalt einer gypsreichen Quelle auf dem Gute Düre
bei Langenbruck in Baselland.

Das Wasser wurde mir im April 1862 durch de
er des Dürenbergs, Herrn Altbürgermeister Burckh
hiner, in mehreren wohlverschlossenen Flasche
tersuchung übergeben, wobei ich jedoch nur auf die
ffe Rücksicht nahm. Nur im Wasser einer Flasche k
wefelwasserstoffgas nachgewiesen werden, welches
glicherweise durch Zersetzung des Gypses durch hi
allene Korkstückchen gebildet hatte. Das Wasser rea
wach alkalisch, etwas auf Nitrate und enthielt nur w
anische Stoffe.

Es enthielt in 1000 C.C.:

1,636 Grm. wasserfreien schwefelsauren Kalk (CaO,SO_3),
entsprechend
2,069 „ ($CaO,SO_3 + 2HO$), ferner
0,185 „ schwefelsaure Magnesia (MgO,SO_3),
0,019 „ kohlensauren Kalk (CaO,CO_2),

nsaure Magnesia (MgO,CO_2),
nsaures Eisenoxydul (FeO,CO_2),
elerde,
r (in Verbindung mit Alkalimetallen),

Mengen von Thonerde, Baryt, Strontian, phorsäure, Salpetersäure und organischen sowie auch die Alkalien, nicht quantitativ
.

tsumme des bei 100° C. getrockneten Rück-er Wasser betrug 2,503 Grm.

---

r das in Basel verkäufliche Arrow-Root.

hre 1860 von mir ausgeführte mikroskopische ergab, dass das von den chinesischen Missions-amende Arrow-Root *Curcuma (leucorrhiza?)* ist. l in den verschiedenen Apotheken verkauften n folgende: *Maranta arundinacea* oder Maranta-li-Arrow-Root, *Manihot utilissima* oder Rio- oder ches Arrow-Root und *Curcuma (leucorrhiza?)*.
schungen des ächten Arrow-Roots mit anderen larten kommen hier und da vor; so fand ich zwei mehl mit *Maranta arundinacea*, zwei Mal Chili-Root mit mehr oder weniger Kartoffelstärkemehl t.

V. Ueber die Giftigkeit gefärbter Oblaten.

n Jahre 1862 untersuchte ich 212 aus verschiedenen ufsläden zu Basel durch die Polizei bezogene Oblaten-er, wobei sich folgende Resultate herausstellten.

Alle rothen Oblaten erwiesen sich als giftig, indem sie der Oblatenmasse innig vermischte Mennige enthielten.

Die gelben Oblaten waren meist, die canariengelben immer it Chromgelb, also chromsaurem Bleioxyd, gefärbt.

Viele der weissen Oblatenmuster enthielten Bleiweiss.

Die übrigen Farben waren unschuldiger Natur, nur die blauen und grünen Oblaten enthielten hier und da Berliner-blau und Chromgelb. Die mit Ultramarin gefärbten Oblaten hinterlassen nach dem Verbrennen eine ultramarinblaue Asche,

ausmacht. Ein Stück Oblate enthielt sonach 0,149 Grm. Mennige = 0,135 Grm. Blei.

4) 48 Stücke weisse Oblaten, von 2,457 Grm. Gewicht, hinterliessen 0,552 Grm. Asche, worin 0,032 Grm. Blei, entsprechend 0,041 Grm. Bleiweiss (PbO,CO_2); 100 Gewichtstheile Oblaten enthielten hiervon 1,668 p.C.

XX.

Notizen.

1) Ueber die Nadeln von *Abies pectinata*

theilt Rochleder in den Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch., Juli 1868, folgendes mit.

Die zur Untersuchung verwendeten Nadeln waren Mitte December gesammelt. Sie wurden mit so viel Weingeist übergossen, dass sie etwas bedeckt wurden, und der Weingeist zum Sieden erhitzt. Das alkoholische Decoct wurde heiss abcolirt und die Nadeln mit siedendem Wasser behandelt. Die Behandlung mit Weingeist ist nöthig, um das Ausziehen mit Wasser vornehmen zu können. Behandelt man die Nadeln von vornherein mit Wasser, so nimmt dieses sehr wenig daraus auf. Der Weingeist entzieht den Nadeln viel Wachs, von dem später die Rede sein wird.

Das wässrige Decoct wurde mit Bleizuckerlösung gefällt, der Niederschlag auf einem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen, dann in Wasser zu einem Brei vertheilt und Essigsäurehydrat zugefügt. Es löst sich ein Theil des Niederschlags auf, während ein andrer Theil ungelöst bleibt. Die Lösung wurde durch ein Filter vom ungelösten Theil getrennt, mit Ammoniak ein grosser Theil der Säure neutralisirt und dann Bleiessig zugesetzt. Der dadurch erhaltene Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit enthält den Gerbstoff der Rosskastanie ($= \Theta_{13}H_{12}\Theta_6$).

Ich habe schon früher erwähnt, dass der Rosskastanien-

rbstoff sowohl, als das rothe Product, welches daraus e
Einwirkung von Schwefelsäure und Salzsäure ent
einer löslichen und einer unlöslichen Modification exist
h habe die mir zu Gebote stehende Portion Gerbstoff
nnennadeln dazu verwendet, einige Versuche über di
bergang des löslichen Gerbstoffs in den unlöslichen a
llen. Ich habe gefunden, dass der lösliche Gerbstoff
le Anwendung von Wärme in die unlösliche Modifica
ergeführt werden kann. Wenn man eine concentr
ässrige Lösung des Gerbstoffs mit Salzsäure versetzt
nge dadurch noch eine Fällung entsteht, dann das se
s achtfache Volumen an Aether zufügt, umschüttelt u
nem verschlossenen Gefässe das Gemische 10 bis 12 S
n stehen lässt, so ist der Gerbstoff in grossen, rehfarb
locken vollständig ausgeschieden. Man trennt ihn
n Leinwandfilter vom Aether und der wässrigen, salzs
lüssigkeit, wäscht ihn mit Wasser ab und lässt ihn a
uft trocken werden. Zerrieben stellt er ein rehfa
ulver dar, welches in Wasser und Aether vollkomm
slich, in siedendem Alkohol in kleiner Menge lösli
eisses Essigsäurehydrat löst diesen coagulirten Ge
cht auf. Kalilauge löst bei gewöhnlicher Temperat
puren, der nicht gelöste Gerbstoff färbt sich dabei
othbraun. Durch Kochen mit Kalilauge tritt vollko
ösung ein. Diese ist nicht verschieden von einer Lösu
astanienroths in heisser Kalilauge. Der coagulirte G
it Salzsäure und Alkohol gekocht, giebt eine schön
ösung, während die Hauptmasse ungelöst bleibt. Mit
d Salzsäure gekocht, wird der coagulirte Gerbstoff r
st sich jedoch nicht auf.

Der Uebergang aus dem löslichen in den unlö
stand ist mit einem Austreten von Wasserstoff und
off aus dem Gerbstoff verbunden.

$$4(C_{13}H_{12}O_{8}) = C_{52}H_{46}O_{31} + H_2O.$$

0,2708 coagulirten Gerbstoffs gaben bei 120° C. im K
säurestrom getrocknet 0,5947 Kohlensäure und
Wasser.

	Ber.	Gef.
Θ [illegible]	60,11	59,89
H [illegible]	4,42	4,64
Θ [illegible]	35,47	35,47
	100,00	100,00

Die übrigen Bestandtheile der Tannennadeln werde ich später zu besprechen Gelegenheit haben.

---

2) Synthese von Alkoholen mittelst gechlorten Aethers.

Der Aethylchloräther mit concentrirter Jodwasserstoffsäure im Ueberschuss auf 140° erhitzt, giebt nach Lieben (Anz. d. Wien. Akad.) als Hauptproducte Jodäthyl, äthylirtes Jodäthyl und Chlorwasserstoffsäure. Bei einem zu geringen Verhältniss von Jodwasserstoffsäure werden noch allerlei Nebenproducte erhalten, unter denen das äthylirte Chloräthyl bemerkenswerth ist. Das Jodäthyl wird vom äthylirten Jodäthyl durch fractionirte Destillation getrennt. Letzteres Product wird dann, um den entsprechenden Alkohol daraus darzustellen, entweder mit feuchtem Silberoxyd oder besser mit essigsaurem Silber behandelt. In beiden Fällen entwickelt sich Butylen, ausserdem wird im ersten Falle direct der äthylirte Aethylalkohol, im zweiten Falle das entsprechende Acetat erhalten, das dann durch Kali verseift werden muss.

Der äthylirte Aethylalkohol siedet bei 99° und besitzt ein spec. Gew. von 0,827 bei 0°. Unter den vier isomeren Butylalkoholen, welche die Theorie voraussehen lässt, muss dem hier erhaltenen die Formel

$$C\begin{cases} CH_3 \\ C_2H_5 \\ H \\ OH \end{cases}$$

beigelegt werden, wonach er als ein secundärer Alkohol und zwar als Aethylmethylcarbinol erscheint. Bei der Oxydation mit Chromsäure liefert dieser Alkohol weder Buttersäure noch Isobuttersäure, sondern Essigsäure.

An die in der Abhandlung niedergelegten Resultate anknüpfend discutirt Prof. Lieben die Frage, ob die von

Würtz entdeckten, aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_n ...
geleiteten sogenannten Hydrate (Butylen-, Amylen-Hy...
u. s. w.) eine besondere Classe von Alkoholen ausmachen,
kommt dabei zu einem negativen Resultat, indem er da...
aufmerksam macht, dass der von ihm beschriebene B...
alkohol alle Eigenschaften eines Butylenhydrats besitzt
doch zugleich als äthylirter Aethylalkohol angesehen ...
den muss.

3) Melopsit.

Diese von Breithaupt aufgestellte Mineralspeci...
von Goppelsröder der chemischen Untersuchung unte...
fen worden.

Das Resultat hat nun dasjenige der bereits früher ...
stellten Löthrohrprobe von Prof. Fischer und das in ...
Clavis der Silicate über den Melopsit gesagte, dass er nä...
nicht zu den Thonen gehöre, bestätigt. Wie aus der na...
genden Zusammensetzung hervorgeht, reiht er sich zun...
an den Kerolith an, mit dem er auch äusserlich seh...
Uebereinstimmendes hat. Während jedoch der Melopsi...
lich in Salzsäure ist, ist es der Kerolith nicht. Die sch...
kende Zusammensetzung des Keroliths wird so angegeb...

28—63 p.C. Magnesia,
2 p.C. Thonerde,
46—53 p.C. Kieselerde,
11—21 p.C. Wasser.

Nach früheren Angaben von Breithaupt sollte i...
lopsit Magnesia untergeordnet, Thonerde vorherrschen...

Das zur Analyse verwendete Material stammte au...
deck in Böhmen; es war derb, aus kleinen Trü...
bestehend; der Bruch war muschlig und glatt, von gr...
weisser Farbe. Im Kölbchen gab es ziemlich viel W...
aus; beim Glühen zeigte sich vorübergehende schwa...
starke Schwärzung; beim Schmelzen mit kohlensaurem N...
Kali entstand eine grüne Masse.

Die Analyse zweier Proben, welche von demselben ...
abgeschlagen worden waren, ergab folgendes Resultat:

11,538 p.C.
4,017 „
44,152 „
31,589 „
3,404 „
0,019 „
4,949 „
99,668 p.C.

ı vorhanden: Mangan-

160° C. getrockneten
echnet, die folgende:

ische) .	4,658 p.C.
. . . . .	50,099 „
. . . . .	35,844 „
. . . . .	3,862 „
. . . . .	0,021 „
. . . .	5,616 „
	100,000 p.C.

'honerde-, sondern ein
m Gehalte an Thonerde.

nischer Substanzen

55, p. 799) eine Thon-
nde Weise bereitet. In
)0 Wasser bringt man
von kaustischem Kali
windet nach jedem Zu-
ıng, die sich gut hält.
elösung enthält fast die
die Thonerde darin ist
Verfahren nun beruht
t den organischen Sub-
bindungen, sogenannte
ıiger dunkle Farbe auf
schliessen lässt. Mit
Vf. ein Wasser auf fol-
asselben mit 5 C.C. der
die dreifache Wirkung

ss Wassers, der doppeltkohlensauren Salz
hen Substanz zersetzt wird. Nach einigen
ch der aus Thonerde und organischer Sub
Niederschlag ab. Der Vf. lässt den Nieder
en Röhre absitzen und schätzt die Menge d
lie Höhe, welche er darin einnimmt. L
isammenhang mit der Menge der mineral
chen Bestandtheile des Wassers. Auch du
welche dergleichen Niederschläge einem g
'asser ertheilen, glaubt Vf. hinreichend
ır die Mengen der organischen Substanz

---

5) Analyse des Wilsonits.

erst von Hunt unter dem obigen Namen be
ıl von Bathurst (W.-Can.) findet sich nach
im. Amer. Journ. 45, No. 133, p. 47) auch
Lawrence, N.-Y., unweit Oxbow, und zwar
e geringere Härte dem rothen Skapolith von
hrothe prismatische Aggregate, spaltbar na
der rechtwinkligen Richtungen. Härte 3,5.
7—2,78. Glasglänzend und durchscheinend.
häumen schmelzbar, durch concentrirte
ınter Abscheidung pulveriger Kieselsäure.
Abzug von 15 p.C. beigemengtem Kalks
ıensetzung

Kieselerde	47,46
Thonerde	30,51
Magnesia	3,63
Kalkerde	0,53
Kali	8,78
Natron	2,43
Wasser	6,09
	99,43

m Gieseckit, Parophyt, Dysyntribit und

ilsonit ist begleitet von Kalkspath, grüne
gasit) und Steatit und durch die ganze Ma
ıd kleine Graphitblätter verstreut.

XXI.

...n über Kohlenwasserstoffe.

Von

J. Fritzsche.

...us dem Bullet. de St. Pétersbourg.)

...ng des in meinen früheren Abhandlun-
...ten neuen Reactifs, welches für eine
...en Kohlenwasserstoffen eben so werth-
...efelwasserstoff für die Metalle, hat mich
...sweise beschäftigt, und es ist mir gelun-
...nten Körper auf eine leichte Weise in
...u erhalten. Die grösste Ausbeute hat
Methode gegeben.
...rsäure von 1,38 bis 1,40 spec. Gew. wer-
...nigen Kolben mit 2500 C.C. Wasser ver-
...uf + 90° C. erhitzt und in dasselbe eine
... habe bis 15 Grm. genommen) meines
...pers $C_{14}H_{10}$ *) eingetragen, worauf das
...en stark umgeschüttelt wird. Dabei
...f der Oberfläche der Flüssigkeit schwim-
... schwierig benetzende Kohlenwasserstoff
...üssigkeit unter, während seine Oberfläche
... einer gelben Farbe mit feinen nadelför-
...edeckt, bald aber nimmt er eine roth-
... indem zugleich die anfangs hellgelbe
...nkler färbt und salpetrige Dämpfe aufzu-
...an fährt nun noch immer mit dem Um-
... sonst leicht ein Zusammenbacken des
...tattfindet, welches der Bildung des Reactifs
...sorgfältig vermieden werden muss; wenn
...ohlenwasserstoff sich gänzlich in eine
...andelt hat, welche sich nach der Ober-
...it begiebt, sobald man mit dem Umschüt-
...ingt man den Kolben in ein Sandbad und

erhitzt unter öfterem Umschütteln zum Kochen. Dabei ni
unter reichlicher Ausstossung salpetriger Dämpfe, de
wöhnlich vorher noch röthliche, in der Flüssigkeit sch
mende Körper wieder eine gelbe Farbe an, und wenn n
Bildung rother Dämpfe aufgehört hat, lässt man en
eine kleine Weile kochen und filtrirt dann unmittelba
erhält dann auf dem Filter einen sehr voluminösen
gelben Körper, welcher sich unter dem Mikroskope
Haufwerk von feinen Nadeln und zarten Blättchen
und welcher nach gehörigem Auswaschen und T
gewöhnlich 30 p.C. an Gewicht mehr beträgt als de
wendete Kohlenwasserstoff. Die abfiltrirte, gelbe Flü
trübt sich beim Erkalten und setzt eine kleine Meng
dunkelgelben Niederschlages ab, auf welchen ich spä
rückkommen werde. Die auch von dieser Aussche
abfiltrirte Flüssigkeit kann ohne Zusatz neuer Säure
mehrere Male zur Darstellung neuer Mengen des obigen
pers benutzt werden, welcher das Rohproduct zur Darste
des Reactifs bildet.

Dieses Rohproduct besteht der Hauptmasse nach
einem Oxyproducte und einem Nitroproducte; letztere
das neue Reactif. Um dieses von jenem zu trennen,
man auf verschiedene Weise verfahren, am einfachste
folgende: Man löst einen Gewichtstheil des Rohproduc
1000 Raumtheilen 95procentigen Alkohols durch Koche
also ein Gramm in einem Liter, und lässt die nöthige
filtrirte Auflösung erkalten, wobei sehr bald eine durch
scheidung von sehr feinen Flittern des Reactifs her
brachte Trübung der Flüssigkeit eintritt. Je nach der
der Auflösung und der Zeit des Erkaltens erhält man u
Reactif in grösseren oder kleineren Blättchen, welc
gewöhnlich nur theilweise zu Boden setzen und gross
lange in der Flüssigkeit suspendirt bleiben. Man filt
besten dann, wenn die Temperatur der Flüssigkeit noc
Grade höher als die des Zimmers ist, und erhält d
gleich ein ziemlich reines Product, dessen Menge
35 bis 45 p.C. vom angewendeten Kohlenwasserstof
gend fand. Aus der filtrirten Flüssigkeit setzt sich

terem Erkalten und Stehen noch etwas Reactif ab, das aber
gewöhnlich durch Nadeln von Oxyproduct verunreinigt ist.
abermals filtrirten Flüssigkeit erhält
ichter als das Reactif lösliche Oxy-
Reactif verunreinigt, von dem man es
dass man das Gemenge nach dem
enöl auflöst. Beim Erkalten dieser
erst nur Oxyproduct in nadelförmigen
das Reactif entweder auch nach dem
der, wenn das Gemenge zu viel davon
ich ebenfalls ausscheidet. Aus der
l, wozu ein bei ungefähr + 120° C.
gut eignet, kann man das Reactif,
ig davon enthält, durch Zusatz von
. einem Gemisch beider Flüssigkeiten
ı in dem Oele allein. Das Gemisch,
ı Abdestilliren der Mutterlauge erhält,
ıg des Rohproducts behufs der Dar-
ınutzen, welches in diesem Gemenge
r leichter löslich ist, als bei der ge-
diess beim Alkohol der Fall ist, nur
ıtend mehr zur Auflösung erfordert
mische. Wie sich aus dem eben Ge-
bt, kann man das Rohproduct auch
lösen und aus der Lösung nach dem
cts das Reactif durch Alkohol fällen,
Theile des letzteren auf einen Theil
nan den Zeitpunct richtig, wenn sich
ıusscheidet, so erhält man ein in mehr
en Blättchen sich ausscheidendes rei-
tellung grösserer Mengen dieses Kör-
wärtig beschäftigt bin, wird mir noch
über die Trennung der beiden Körper
n, und ich hoffe, darüber später noch
ıen zu können.
der Reinheit des Reactifs habe ich
zu Hülfe genommen. Leider enthält
tfernende Beimengung, den durch die

Einwirkung des directen Sonnenlichts auf Lösungen des
pers $C_{14}H_{10}$ entstehenden Parakörper nämlich, desse
schon in meinem vorjährigen Berichte erwähnt habe.
man nicht einen von diesem Parakörper freien Kohlenw
stoff anwendet, so geht der Parakörper fast immer mit
Reactif über, und man kann seine Anwesenheit leicht
das Mikroskop nachweisen. Ausserdem aber kann das R
noch durch einen andern Körper verunreinigt sein, w
ihm in seinen äusseren Eigenschaften sehr ähnlich ist
aber die Fähigkeit, sich mit Kohlenwasserstoffen zu v
den, gänzlich abgeht. Von diesem Körper, den ich nur z
erhalten habe, kann man das Reactif durch das Mik
nicht unterscheiden; um daher von der Reinheit des R
vollkommen überzeugt zu sein, muss man es noch ein
sonderen Reinigungsmethode unterwerfen. Diese b
darin, es mit einem Kohlenwasserstoffe zu verbinden u
einer solchen, durch das Mikroskop als rein erkannte
bindung wieder abzuscheiden.

Im Allgemeinen bilden sich die Verbindungen des R
mit den Kohlenwasserstoffen ziemlich leicht, allein mi
Umkrystallisiren derselben hat es seine Schwierigkeite
bedürfen, wie es scheint, eines Ueberschusses des K
wasserstoffs zu ihrer Bildung, denn wenn man reine V
dungen umkrystallisiren will, erhält man oft Gemeng
Reactif und Verbindung, so dass also Kohlenwassers
der Mutterlauge unverbunden zurückgeblieben ist. Die
Verhältnisse, welche erst beim genaueren Studium d
treffenden Verbindungen mit grösseren Mengen, als mir
zu Gebote standen, genau erörtert werden können, u
will hier nur noch anführen, dass mir für eine Verbi
wenigstens die Abtrennung des Kohlenwasserstoffs noc
nicht hat gelingen wollen, und dass sie im Allgemeinen s
gänzlich zu bewerkstelligen ist.

Zur Darstellung des Reactifs in zur Analyse hinrei
reinem Zustande habe ich mich einer Verbindung be
welche aus einem bei + 193° C. erstarrenden Kohlenw
stoffe erhalten worden war, demselben, welchen ich
lange in reinem Zustande darzustellen mich erfolglos be

habe un– ch bald weitere Mittheilungen machen werde. Kocht man diese in dunkelbraunrothen Blättern krystallisirte Verbindung anhaltend mit 95procentigem Alkohol, so sieht man ihre Farbe nach und nach verschwinden und durch das Mikroskop erkennt man, dass dies auf einer all- Bildung gut ausgebildeter quadratischer Tafeln ner Farbe beruht, welche endlich nach Kochen allein ungelöst zurückbleiben. n ein heisses Filter filtriren, denn die Erkalten sehr rasch eine kleine Menge n Nadeln sich ausscheidenden Körpers an mit heissem Alkohol ausgewaschen Filter das reine Reactif als pulverförmi- ischen quadratischen Tafeln bestehender ich ein solches Präparat in Steinkohlenöl einmal in langen, sehr brüchigen Nadeln deres Mal aber in flachen nadelförmigen

urde mit dem in langen Nadeln krystalli- sgeführt und gab folgende Resultate:
en 0,881 Grm. Kohlensäure = 56,667 p.C. und 0,083 Grm. Wasser = 2,174 p.C. Was-

en 36,8 C.C. Stickstoff bei 0° und 760 Mm. and = 9,24 p.C. Stickstoff.
entsprechen der Formel $C_{14}H_6N_2O_6$.

		Ber.	Gef.	
C_{14}	168	56,376	56,667	
H_6	6	2,013	2,174	
N_2	28	9,396	9,245	
O_6	96	32,215	31,914	als Verlust
	298	100,000	100,000	

l aber hat schon Anderson für einen Bi- enannten Körper aufgestellt, welchen er aus s Kochen von Anthracen mit Salpetersäure tigen Masse durch Erhitzen mit einer klei- nol ausgezogen hatte, und welchen er als kalten der alkoholischen Lösung sich aus- wenig Disposition zum Krystallisiren zei-

gendes Pulver beschreibt. Die Analyse dieses Körpers hatte ihm aber 58,66 p.C. Kohlenstoff und 2,73 p.C. Wasserstoff gegeben*), also 2,29 p.C. Kohlenstoff und 0,71 p.C. Wasserstoff mehr als die Formel verlangt, und da ausserdem für den angenommenen Stickstoffgehalt gar keine Beweise beigebracht sind, so erscheint die Formel sehr problematisch. Da aus dem angeführten hervorgeht, dass Anderson's Körper in der Wärme leicht in Alkohol löslich gewesen sein muss, so weicht er schon durch diese Eigenschaft bedeutend von meinem Reactif ab, welches in Alkohol höchstschwerlöslich ist, und es kann daher wohl keinem Zweifel unterliegen, dass Anderson einen anderen Körper als den meinigen vor sich gehabt hat, und dass aus der blossen Aufstellung der Formel keine Ansprüche auf die Entdeckung meines Reactifs für ihn abgeleitet werden können. Den Namen Binitroxanthracen nehme ich deshalb für mein Reactif nicht an, weil ich überhaupt meinen Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{10}$ nicht als Anthracen anzuerkennen gesonnen bin und mit diesem Namen vielmehr den ungefähr bei $+ 193^0$ C. erstarrenden Körper zu bezeichnen gedenke. Ueber den meinem Körper zu gebenden Namen will ich mich aber, wie ich schon früher erklärt habe, erst dann entscheiden, wenn ich auch die anderen bereits von mir signalisirten Kohlenwasserstoffe genauer zu charakterisiren im Stande sein werde.

2) Mit meinem Körper $C_{14}H_{10}$ giebt das Reactif, wie ich bereits früher angeführt habe, eine brillante Verbindung von prachtvoll violetter Farbe, welche in rhombischen Blättern krystallisirt. Man erhält sie, wenn man 9 Th. des Reactifs und 10 Th. des Kohlenwasserstoffs in 100 Th. Steinkohlenöls löst, und die durch ein heisses Filter heiss filtrirte Flüssigkeit erkalten lässt; die Ausbeute beträgt dann ungefähr 25 p.C. mehr als das angewendete Reactif. Die Analyse dieser Verbindung gab folgende Resultate:

0,660 Grm. gaben 1,709 Grm. Kohlensäure = 70,62 p.C. Kohlenstoff; und 0,207 Grm. Wasser = 3,48 p.C. Wasserstoff.

*) Transactions of the Royal Society of Edinburgh Vol. 22, part III, 1861, p. 686.



ng des Materials für meine Untersuc
Steinkohlenöl angewendet. Bei Anw
Oel erhielt ich zweierlei krystallisi
ger Kohlenwasserstoffe mit Pikrinsäu
er Versuche mit französischem Oel a
pier in Passy sind meine früheren Res
tätigt worden.
on Coupier wurde mir auf meine Fr
n Oelen ein solches gezeigt, welches
sieden begann, dessen Kochpunkt
erte und welches mir als nur einige
altend bezeichnet wurde. Da ich
osse Menge von der in Nadeln kry
verbindung erhalten werden konn
sbeute schweren Oels gab, so
Oels der Behandlung mit Pikr

urde zuerst in grossen Glaskol
h. rohe käufliche Pikrinsäure
ie Unreinigkeiten, zu denen
wässerigen Flüssigkeit gehörte
, die heisse Lösung klar abgege
asgefässe in der Zimmertempe
assen. Am anderen Tage wa
t nadelförmigen Krystallen erfül
nentuche gesammelt und in
ngender Oellösung befreit,
erneutem Fliesspapier ohne
etrocknet wurden. Ich erhielt
;, von welcher je 800 Grm.
nöthigen Menge Wasser und
Destillation unterworfen wurde
ger, in Wasser zu Boden sinkende
arrte dieses ölartige Destillat
ortwährend, so dass das Kühlrohr
ste, um nicht verstopft zu werden
erdämpfe übergingen, wurde die
moniaks noch heiss in verdünnte

felsäure gegossen und nach dem Erkalten die Pikrinsäure durch Filtriren, Auswaschen mit eiskaltem Wasser und Trocknen wiedergewonnen, um wieder von neuem angewendet zu werden.

Die Ausbeute an Naphtalin und schwerem Oele von dieser ersten Krystallisation konnte nicht bestimmt werden, denn es hatte sich das Kühlrohr verstopft und als das darin festgewordene gewaltsam herausgeschleudert wurde, ging ein nicht unbeträchtlicher Theil des Destillats verloren. Das übriggebliebene Gemenge von festem Naphtalin mit einer Auflösung desselben in Oel hat mir bei der sogleich anzuführenden Behandlung noch über 600 Grm. trockenes Naphtalin gegeben und mehr als doppelt so viel Oel. Es wurde durch ein leinenes Tuch geseiht, und der auf demselben bleibende Krystallbrei in einer Presse stark ausgepresst, das flüssige Product aber einer Temperatur von mehreren Graden unter 0° der Ruhe überlassen, wobei es zu einer teigigen Masse gestand. Diese wurde bei derselben Temperatur auf ein Filter gebracht und der darauf zurückbleibende Krystallbrei abermals gepresst, das Flüssige aber, welches noch immer viel Naphtalin aufgelöst enthielt, der Destillation mit Wasser unterworfen*). Da der ölartige Körper viel leichter mit den Wasserdämpfen übergeht als das Naphtalin, so kann man die beiden Substanzen auf diese Weise, einigermaassen wenigstens, von ein-
...ine weitere Trennung ist mir dadurch ge-
...las naphtalinhaltige Oel in einer Retorte
...de erhitzte, während ich mittelst eines bis
...ichenden Rohres einen Luftstrom durch-
...hr war mit einer kaltmachenden Mischung
...ur das nicht erstarrende Oel in den Reci-
...und die Temperatur des Bades wurde bis
...öher gesteigert. Auf diese Weise gingen,
...ersten Hälfte der Destillation, nur Spuren

...flüssigen Producte möglichst wenig zu verlieren,
...te Naphtalin noch zwischen Fliesspapier pressen,
...zum Pressen benutzte Leinen, dann der Destilla-
...werfen.

n Naphtalin mit über*) und erst gegen das E
stillation erstarrte das Destillat im Kühlrohre zu e
l durchdrungenen krystallinischen Masse.

Leichter frei von Naphtalin als aus der ersten K
tion der pikrinsauren Verbindung erhielt ich den
rper aus den folgenden Krystallisationen, denn d
ssene Mutterlauge gab noch viel Krystalle, sowo
sie einer niedrigeren Temperatur aussetzte, als a
von neuem darin Pikrinsäure auflöste, und zwar
ese späteren Krystallisationen erst nur sehr we
äter gar kein Naphtalin mehr. Schon als ich die im
ine Krystalle mehr gebende obige Mutterlauge eine
ndurch einer Temperatur von — 4° C. aussetzte, s
ch aus ihr noch 2075 Grm. nadelförmige Verbindung a
ese gab beim Zersetzen durch Ammoniak 607 Grm. (29,2
nes ganz flüssigen Oels, welches selbst bei — 15° C.
starrte und erst bei der Destillation oder bei der angef
robe einen Gehalt an Naphtalin zu erkennen gab.

In der der Kälte ausgesetzt gewesenen Mutterlauge
n zum zweiten Male Pikrinsäure gelöst und zwar im
ltnisse von 1 Th. Säure auf 8 Th. Flüssigkeit, wozu
Kilo Pikrinsäure gebraucht wurden. Daraus ware
deren Tage bei der Zimmertemperatur 2330 Grm. Ve
ng angeschossen, welche 665 Grm. (28,5 p.C.) eine
ne sehr geringe Menge Naphtalin enthaltenden Oels g
i der Abkühlung bis auf + 8° C. lieferte diese Lö
itere 2230 Grm. Verbindung, durch deren Zerse
'0 Grm. (30,0 p.C.) eines kaum noch Spuren von Naph
thaltenden Oels erhalten wurden, und als die Mutter
ch einige Zeit einer Temperatur von einigen Graden
ausgesetzt gewesen war, hatten sich in ihr noch 1435
rbindung gebildet, welche 450 Grm. (31,57 p.C.) eine
phtalin mehr erkennen lassenden Oels gaben.

---

*) Einen Naphtalingehalt erkennt man sehr leicht, wenn ma
opfen des Oels auf einer Glasplatte ausbreitet und einige Zei
ft liegen lässt; dabei verflüchtigt sich das Oel ziemlich leich
d das viel mehr Zeit zur Verflüchtigung bedürfende Naphta
llinisch zurückbleibt.

Es wurde nun noch zum dritten Male Pikrinsäure in der Mutterlauge gelöst und zwar 1600 Grm. auf die ganze Menge derselben, wodurch 2250 Grm. Verbindung erhalten wurden,
26,6 p.C.) eines ebenfalls von Naphtalin
aben. Bei einer vierten Auflösung von
hielt ich selbst durch mehrtägiges Stehen
ine nadelförmige Verbindung mehr, son-
stalle von Pikrinsäure, aus welchen kein
rhalten wurde. Beim Erwärmen, wobei
delförmigen als auch noch leichter von
beschreibenden zweiten Verbindung der
infach abdunstet, während die Krystalle
re Durchsichtigkeit verlieren, veränderten
gar nicht, aber es ergab sich dabei, dass
einzelne kleine rhombische Tafeln auf-
er Verbindung von Kohlenwasserstoff mit
ren mussten, da sie jedenfalls in Folge
n Kohlenwasserstoff trübe geworden waren
ch auf den klar gebliebenen Pikrinsäure-
en.

Weise erhaltene naphtalinfreie Oel ver-
insicht wie ein Gemenge aus wenigstens
Körpern, denn es besitzt keinen constanten
ichzeitig mit diesem steigt bei der Destil-
. Gew. des Destillats. So zeigte z. B. die
rinsäureverbindung erhaltene Portion ein
8 bei + 15° C. und begann bei + 158° C.
e. Gew. des

160° C. Uebergegangenen, war		0,947,
170° C.	„ „	0,977,
178° C.	„ „	1,004,

braune, Rückstand im Destillationsge-
n spec. Gew. von 1,026.

emenge lässt sich nun durch sorgfältige
ation ein Oel abscheiden, welches durch
punkt (+ 178—180° C.) und sein hohes
i + 20° C.) besonders bemerkenswerth ist.
d gegenwärtig von mir gemeinschaftlich

:h beabsichtigte, wenigstens einen Theil des in Arbeit
nen Oels so lange immer wieder von neuem mit
re zu behandeln, bis keine Verbindung mehr daraus
en sei, so hatte ich schon am 13. Januar d. J
m. der von den eben angeführten Versuchen nach
en Oellösung vorgenommen, und habe daraus auch
nen Oel nacheinander gewonnen; da aber jede Auf-
'ei und bei geringerer Kälte auch mehrere Tage in
nahm, so hatte sich die Arbeit bis zum 16. März
:n und ich konnte sie, wegen Mangels an Kälte, in
'inter nicht zu Ende bringen, was ich aber im näch
er nachzuholen beabsichtige. Hier folgt eine Tabelle
Resultate dieser 13 Krystallisationen, der ich noch
:re über 5 mit einer anderen Menge derselben Oel-
haltene Krystallisationen anschliesse.

;e der ;ndeten rlauge	Menge der darin aufgelösten Pikrinsäure	Menge der erhaltenen Verbindung	Menge des aus d. Verbind. erhaltenen Oels	Procentgehalt d. Verbindung an Oe
Grm.	3400 Grm.	3600 Grm.	392 Grm.	10,90
„	3000 „	2815 „	290 „	10,30
„	2875 „	2490 „	255 „	10,24
„	2750 „	2833 „	301 „	10,62
„	2560 „	[illegible] „	251 „	10,93
„	2375 „	2340 „	232 „	9,91
„	2250 „	[illegible] „	256 „	10,94
„	2150 „	1980 „	216 „	10,91
„	2050 „	1620 „	183 „	11,29
„	2000 „	1860 „	195 „	10,45
„	1900 „	2017 „	175 „	8,68
„	1800 „	1790 „	179 „	10,00
„	1700 „	14[illegible]	86 „	5,86
		289[illegible]		

Grm.	2650 Grm.	23[illegible]		
„	2500 „	21[illegible]		
„	2350 „	23[illegible]		
„	2200 „	20[illegible]		
„	2050 „	19[illegible]		
		107[illegible]		
		1[illegible]		

Zu diesen Tabellen ist zu bemerken, dass die Pikrinsäure nicht gleichmässig war, sondern oft unzersetztes Ammoniaksalz enthielt, welches ungelöst zurückblieb; die auffallenden Differenzen in den Mengen der erhaltenen Verbindung haben grösstentheils in diesem Umstande ihren Grund, zum Theil aber auch in den verschiedenen Temperaturen, welchen die Lösungen ausgesetzt gewesen waren, und welche zwischen + 0,5° und — 27,5° R. schwankten. Die Differenzen in dem Gehalte der Verbindung an Oel sind in den unvermeidlichen Verlusten durch die obenerwähnte Abdunstung und vielleicht auch in zuweilen unvollständigem Befreien der Verbindung von anhängender Mutterlauge zu suchen. Im Allgemeinen stimmen aber die Mittel der einzelnen drei Versuchsreihen, 10,22, 10,41 und 10,61 p.C., so genau untereinander, als man es bei in so grossem Maassstabe angestellten Operationen verlangen kann, denn es sind ja nahe an 60 Kilo Pikrinsäureverbindung dargestellt und daraus mehr als 6 Kilo Oel erhalten worden.

Die Ausbeute aus dem Oele berechnet sich nun folgendermaassen. In der ersten Versuchsreihe sind von dem in Arbeit genommenen Oele 4,9 p.C. aus Pikrinsäureverbindung abgeschiedenes Oel gewonnen worden, in der zweiten aber, welche eine Fortsetzung der ersten ist, und zu welcher nach Abzug von 600 Grm. in Lösung genommener Pikrinsäure 13000 Grm. Oel angewendet worden sind, 23,1 p.C., zusammen also 28 p.C.

Diese Menge muss aber unbedingt zu klein erscheinen, wenn man in Erwägung zieht, dass bei jeder Krystallisation durch Einziehen in Papier, Verdampfen bei der Bearbeitung etc. Flüssigkeit verloren ging, und man kann daher annehmen, dass ohne diesen Verlust aus dem angewendeten Oele über 30 p.C. an mit Pikrinsäure verbindbaren Kohlenwasserstoffen erhalten worden wären. Bei meinen früheren Versuchen hatte ich sehr viel weniger Ausbeute erhalten, was ich dem Umstande zuschreibe, dass in der Fabrik von Coupier die Trennung der Oele von verschiedenen Kochpunkten sehr vollständig ausgeführt wird, während das von mir früher angewendete Oel nur sehr unvollkommen fractio-

Destillation zu un-
esultate seiner Zeit
lieses Oeles gegen
ache anstellen, und
dass die Verbindung
gewöhnlichen Tem-

ach einige Versuche
kommenden Toluol,
gestellt. Ich hatte
ähr ein Liter Toluol
aber aus der Fabrik
t. Denis) je ein Kilo
stanzen (und zwar
r Kilo) käuflich er-

109—112°,
110—112°,

'oluol von Coupier,
und das Cumol von
krinsäure ganz das-
Coupier, und alle
end von Alkaloiden
uerst so lange mit
als noch ein Nieder-
ser durch Filtration
rhältnisse von 1 Th.
nd die Lösungen zur
bei entstanden Kry-
'erbindung in Form
lich waren und aus
niak Oele erhalten
ol und Xylol wenig-
rachen. So gab das
en Arten Toluol von
° C. kochendes Oel,

essen Kochpunkt bei der Destillation nur bis au
tieg, aus dem Xylol von Coupier sowohl als
Coblenz aber wurde ein Oel erhalten, welches bei
+134° C. zu kochen begann und bei der Destil
egen +140° C. stieg. Aus dem Cumol von Cob
ich erhielt ich aus verschiedenen Krystallisatio
welche bald bei +138° C. und bald bei +142° C
iner zwischen diesen Grenzen liegenden Tempera
en begannen. Das Eintreten der wärmeren Jahr
nich aber auch bei diesen Oelen verhindert, die B
nit Pikrinsäure so lange fortzusetzen, als sich no
ung bildete und ich konnte daher nicht ausmitteln
durch Pikrinsäure Ausziehbares in diesen Oelen ent
nd ob nicht vielleicht alles Oel vom Kochpunkte d
nd des Xylols mit Pikrinsäure verbindbar sei. Die
Frage glaube ich auf Grundlage folgender Versu
ingt verneinen zu können. Ich übergoss in Stöp
rosse Krystalle von Pikrinsäure mit ihrem vierf
wichte folgender Substanzen:

1) des Oels aus der monoklinoëdrischen Pikri
bindung, welche aus dem leichten Oele von Coupie
worden war;

2) des Oels aus der monoklinoëdrischen Pi
erbindung, welche aus dem Xylol von Coblenz
worden war; und

3) des rohen Xylol von Coblenz, welches vo
ine kleine Menge Pikrinsäure von seinem Alkal
efreit worden war.

Als diese drei Gläser bei der gewöhnlichen T
er Ruhe überlassen wurden, fand ich in 1 und 2 d
äurekrystalle schon nach einigen Stunden so zus
acken, dass sie bei leichtem Umschütteln nicht
wurden, während in 3 noch nach 48 Stunden alle
ose auf dem Boden lagen und bei leichtem Umschü
erührt wurden. Beim Herausnehmen von Proben
talle aus allen drei Gläsern nach 48stündigem S
wiesen sich die aus 1 und 2 als vollkommene, i
Wärme sich zersetzende Verbindung, die aus 3 da

Glas 3 in einem
), waren nach
alle in Krystalle
also das Xylol
e verbindbarem
er Umwandlung
Verbindung des
Hindernisse ent-

unverbindbare
scheinlich auch
einen früheren
te ich eine be-
so lange mit
tehen in starker
lern nur Pikrin-
letzteren abge-
noniakhaltigem
rch Destillation
len. Jetzt nun
hen Oels, wel-
ionirten Destil-
. bei + 123° C.
also das durch
lt, deren Koch-
ylol entspricht.
d, aus solchem
gar nicht mit
lenwasserstoffe
l es scheint mir
s auch flüssige
Zuständen vor-
gefunden habe,
re und meinem
ren aber gegen
halten. Darüber
ben, eines aber
schon jetzt zu

eben, die Unerlässlichkeit der Behandlung der S
mit Pikrinsäure nämlich, sowohl als Trennung
h als Prüfstein für die Reinheit der Oele.
Prüfung auf Reinheit erinnere ich an die Auff
unreinigung von Cumol durch ein schweres O
hem. 1866, p. 200) und kann auch noch eine a
örige Beobachtung mittheilen.

Von H. Rose hatte ich im Jahre 1862 kleine
Retinyl und Retinol erhalten, welche ihm sei
Entdeckern dieser Substanzen mitgetheilt wo
se habe ich schon vor einiger Zeit der Beh
rinsäure unterworfen und dabei folgende R
ten.

In 5 Grm. Retinyl wurde 1 Grm. Pikrinsäure
aus 0,7 Grm. nadelförmige Verbindung erha
m Destilliren mit Ammoniak und Wasser 0,2
in ohne alles flüssige Product gab. Bei nochm
en von Pikrinsäure in der nachgebliebenen Lö
nur Pikrinsäurekrystalle; das Verhalten di
niederer Temperatur konnte ich nicht untersuc

Die Auflösung von 1 Grm. Pikrinsäure in 5 G
tarrte beim Erkalten fast vollständig durch
lelförmiger Krystalle, von denen 1,39 Grm. erha
lche beim Destilliren mit Ammoniak und Wasse
lte erstarrendes, aber bei + 45° C. vollkomm
gaben. Als in der rückständigen Oellösung ne
rinsäure gelöst wurden, erstarrte die Lösun
ten ebenfalls und lieferte 0,78 Grm. nadelförmi
g, aus welcher ein bei + 35° C. ganz flüssiges, b
nperatur erstarrendes Oel erhalten wurde.
hielt also ausser Naphtalin auch ein schwere
t sich also ganz ähnlich dem schweren Oele vo
itere Versuche konnte ich mit diesen Subs
gel an Material nicht anstellen.

7) Im vorhergehenden Abschnitte habe ich
ig erwähnt, dass das leichte Oel aus der
pier beim Zusammenbringen mit Pikrinsäure
klich trübte und einen voluminösen krystallin

derschlag ausschied, welcher in einem Alkaloidgehalte seinen Grund hatte, und dass ein gleiches Verhalten auch Oele zeigten, welche ich aus den Fabriken von Coupier als Toluol und Xylol und von Coblenz Fréres als Xylol und Cumol erhalten hatte. Die beiden obenerwähnten Arten von Toluol aus der Fabrik von Coblenz waren ganz frei von Alkaloid, ein Toluol aber, von welchem ich vor Kurzem 9 Kilo aus der Fabrik von Coupier (zu 2 Francs das Kilo) erhalten habe, und bei dessen Bestellung ich besonders darum gebeten hatte, mir ein eben so reines Präparat zu bereiten, wie diess für Herrn Berthelot geschehen war*), gab einen bedeutenden Niederschlag beim Zusammenbringen mit kleinen Mengen von Pikrinsäure, welcher auf einen beträchtlichen Alkaloidgehalt schliessen liess. Um diesen wenigstens annähernd zu bestimmen, versetzte ich 1 Liter des Toluols mit 10 Grm. in dünnen Blättern krystallisirter Pikrinsäure und da eine von dem hellgelben Niederschlage abfiltrirte Probe auf neuen Zusatz von Pikrinsäure keinen Niederschlag mehr hervorbrachte, so wurde der selbst nach mehreren Stunden ruhigen Stehens noch so voluminöse Niederschlag, dass er mehr als die Hälfte der Flüssigkeit erfüllte, auf einem Filter gesammelt, mit etwas alkaloidfreiem Toluol ausgewaschen und getrocknet. Es wurden auf diese Weise gegen 10 Grm. pikrinsaures Alkaloidsalz erhalten, welches, mit Wasser und Aetzkali der Destillation unterworfen, ein in Wasser gelöstes, durch Aetzkali aber aus dieser Lösung abscheidbares, sehr stark riechendes ölartiges Alkaloid gab. Um dieses etwas genauer studiren zu können, wurden jetzt noch 9 Liter Toluol durch Pikrinsäure gefällt, alles erhaltene Salz durch Destillation mit Wasser und Aetzkali zersetzt und aus dem Destillate das Alkaloid durch Aetzkali abgeschieden. Dadurch erhielt ich aus 100 Grm. pikrinsauren Salzes mehr als 25 Grm. Alkaloid, welches bei ungefähr + 97° C. zu kochen begann, dessen Kochpunkt aber bei der Destillation nur sehr langsam höher stieg. Als Destillat wurde ein farbloser Körper erhalten, dessen erste, gegen 8 Grm. betragende Menge bei + 95° C.

*) Ann. de Chim. et de Phys. 1867, Sept., p. 123.

f 11 Grm. von + 99° C. Kochpunk
n + 109° C. Kochpunkt überginge
and in der Retorte löste sich nich
sondern enthielt eine kleine Menge
inischen Niederschlags aufgeschlän
: ein schillerndes, wolkiges Ansel
die Poren des Filters bald versto
rbindung, welche der auf dem Fi
per mit meinem Reactif gab, erkan
ohlenwasserstoff war, welcher wa
das Alkaloid gekommen war.

n Zahlen zufolge hatte ich also du
Toluol von Coupier ungefähr 0,
len, was mir in Anbetracht des hö
hlags überraschend wenig ersch
a Gehalts müsste es aber doch, v
ol in der Fabrik von Coupier in
ie das von mir untersuchte, Her
ssere Mengen dieses Alkaloids für d
Den angeführten Kochpunkten
chaften zufolge besteht dasselbe ha
und es ist sehr leicht, daraus ein b
uct zu erhalten, welches wahrschei
nem Zustande ist.

aus dem leichten Oele von Coupier
rch Pikrinsäure gefällte Alkaloid
chung, welche ich mit 200 Grm.
angestellt habe, grösstentheils a
t zuerst 18 Grm. bei + 95° C. koch
11 Grm. von + 97° C., 6 Grm. von
on + 128° C. Kochpunkt.

(Fortsetzung folgt.)

XXII.

Ueber das ätherische Oel und den giftigen Bestandtheil der Wurzel von *Cicuta virosa.*

Von

Dr. A. H. van Ankum.

(Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Verfassers.)

Die ersten chemischen Untersuchungen über die Wurzel von *Cicuta virosa* sind, so viel mir bekannt, die von Albrecht und Scheife *). Nach ihnen sollte das ätherische Oel giftig sein.

Später zeigte Simon **), dass das ätherische Oel keine giftigen Eigenschaften besitzt. Er destillirte das Oel aus 100 Pfund Wurzeln, wodurch er circa 6 Unzen erhielt. Von diesem Oele wurden einem Pferde 6 Drachmen gegeben. Das Pferd wurde dann 3 Stunden von mehreren Thierärzten beobachtet, aber weil nach dieser Zeit weder eine Veränderung in der Respiration noch ein veränderter Pulsschlag eingetreten war, glaubte er schliessen zu müssen, dass diess Oel keine giftigen Eigenschaften besitze. Auch gab er einem Kaninchen Morgens 8 Uhr 2 Quentchen Oel, aber das Thier war Nachmittags um 4 Uhr noch ganz gesund.

Der Rückstand eines alkoholischen Auszugs der getrockneten Wurzeln ergab sich als sehr giftig. Hinsichtlich des giftigen Bestandtheils bemerkt er: „Was nun die chemische Natur des Giftes betrifft, so kann ich nur sagen, dass es mir nicht gelungen ist, eine feste krystallisirbare Substanz abzuscheiden; es ist harziger ölartiger Natur, der wirksamere Theil desselben ist in Aether löslich, daher das darin enthaltene Weichharz noch giftiger ist, als das in Aether nicht lösliche Hartharz."

Polex ***) behauptet, es sei ein flüchtiges Alkaloid in den Wurzeln zugegen, für dessen Absonderung er empfiehlt, einen mit angesäuertem Wasser dargestellten Auszug der

*) Berl. Jahrb. f. d. Pharm. 16. Jahrg.

**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 81, 258—261.

***) Arch. d. Pharm., 2. Reihe, 18. Bd.

Wasser . 16,6690
. . . 5,4431
. . . 11,2259

. . . 15,2140
. . . 5,4431
. . . 9,7709

7038 in Bezug auf Wasser

h durch Verbrennung des
Durchleitung von Sauer-
in der Verbrennungsröhre
ickelt wurde.
iren demzufolge die Appa-
trischer Luft gefüllt. Um
vorzubeugen, wurden sie
nem Sauerstoff gefüllt und

nde Zahlen erhalten:
= 0,0576 H und 1,5832

= 0,0495 H und 1,3625

l
I.
76
19

Formel C_5H_4 oder einem

Gef.	
I.	II.
8,19	88,20
1,76	11,75
9,95	99,95

iensetzung gehört also der
r Gruppe der Camphene.
hielt, zu wissen, ob dem
mel $C_{10}H_8$ oder C_5H_4 oder
elegt werden muss, habe
ite nach der Dumas'schen
iber am Ende dieses Ver-

den Inhalt des Ballons auf eine andere Weise be
t es mir zweckmässig, das hierzu angewandte V
heilen.

Iachdem die Spitze des Ballons unter einer ab
ıecksilbermenge abgebrochen war und kein Qu
in dem Ballon eindrang, bestimmte ich durch
ng des in dem Gefäss gebliebenen Quecksilbe
allon gedrungene Menge. Ich machte nun zw
in seinem aufwärts gerichteten Halse, den
heidungsfläche des Quecksilbers und des con
fes, den anderen auf derjenigen dieses und der
Stellen wurde der Hals abgebrochen, welches
;. Ich will nicht verneinen, dass das gleich
Abspringen des Glases sehr veränderlich ist,
ch überzeugt, dass, wenn es gut gelingt, di
das einfachste und zugleich das beste ist,
der nicht ausgetriebenen Luft kennen zu ler
also zwei Röhrchen, das eine mit condensirten
ıdere mit Luft. Aus dem ersten entfernte ich
t und füllte es mit Quecksilber aus dem geb
e, das aufgenommene Quecksilber (welches,
ır wenig war) wurde nicht berücksichtigt.

ie Differenz zwischen dem genommenen und
ebliebenen Quecksilber war somit das Volum
Ballon aufgenommenen Menge + dasjenige de
der Flüssigkeit getretenen Quecksilbers. Es b
das Volum der nicht ausgetriebenen Luft zu be
at diess, indem ich aus einer Bürette Queck
eite Röhrchen laufen liess, bis es gefüllt war
n die Höhe des Quecksilbers von derjenigen
g des Röhrchens abzog, erhielt ich die Menge
kt in C.C. Ich notirte zugleich
rometerstand. Ausserdem hatte
relcher alle die Messungen stattge
lerung der Temperatur beobacht
ıchied zwischen der Anzahl zu
silber und der ursprünglich gen
bar (nachdem natürlich die Correc

war) den Inhalt
de Temperatur

che gemachten

8 Grm.

Mm.

7525 Grm.
(Quecksilber-
thermometer)
12 Mm.

7°

C.C.

,5 C.C.

,1 „

,5 „
,5°.
ew. des Dampfes
serstoff als Ein-

ewichte 138,88.
und H in einem
urch die Formel
18 entsprechende
,88 am nächsten.

Aus der Bestimmung des spec. (
hervor, dass die Molekularform
dung $C_{20}H_{16}$ ist.

Zur Bestimmung der Lösli
nur sehr wenig Material verwend

Ich brachte das Oel und das
in ein Tropfenfläschchen, und
Fläschchen von beiden eine beka
zugleich die Temperatur beobac
Versuchen 18,5° C. betrug. Ist
Oels und g' dasjenige von a' d
zeichnen $\frac{g}{a}$ und $\frac{g'}{a'}$ resp. das Gew

Durch diese einfache Rechn
mit dem (mittleren) Gewichte
keiten. Nun liess ich eine be
Oels aus dem Fläschchen in ei
fallen, das mit einem gut schlies
und hierauf führte ich die Flüssi
für das Oel untersucht werden s
tigen, dass bei diesen Versuch
Löslichkeit zu untersuchenden (
mittels sich dauernd änderte, d.
Tropfen nicht vollkommen const
abgesehen von der beim Eingi
stung klar, dass die erlangte
richtiges Resultat liefern konnte

Der Versuch lehrte, dass
4,82 Th. Alkohol von dem spe
Alkohol von dem spec. Gew. 0,
von dem spec. Gew. 0,934 noch
des Oels zu lösen. Mit anderen
Alkohol, Aether, Chloroform, Be
war es in allen Verhältnissen mi

In Beziehung auf die lösend
Körper fand ich, dass es wie
phor und Jod löst. Das Oel wu
geschüttelt, und nach Absetzung

lung des Hydrats von Terpe
l also aus 1 Th. käuflicher
p.C. und 4 Th. Cicuten.
Deville angegebene Mi
in flachen Schalen hinzuset
n einer flachen Schale st
. Tagen noch keine Krystal
ng in ein Röhrchen, das mi
konnte; sie wurde hierin
nd schon nach einer Stun
ystalle hatten den Campho
ikroskop die nämliche Forn
lzsäuregas, in Cicuten ge
bsorbirt. Selbst nach lange
ch keine Krystalle gebilde
l eingewirkt hatte, ergab s
tion, wesshalb das Röhrc
ht wurde. Die Masse wu
d hatte, wie die analogen
nen Camphorgeruch.
hlorgas, in Cicuten geleitet,
rden von Wärme und En
velches durch die Nebelb
t der Einwirkung ist eine
Flüssigkeit. Um die Zus
das Oel mehrere Stunden
rocknetem Chlor ausgesetz
en aufgehört, bis keine sich
. Das Röhrchen, worin di
um der Zersetzung des S
, in eine Kältemischung ge
gebracht, um die Reacti
eendigt war, wurde das
n Chlorgases während ei
t.
ie Chlorbestimmungen ge
mit chlorfreiem Kalk in ei
en wurde die Röhre in eine

chem sich etwas destillirtes Wasser befand, unter Schie
haltung des Kolbens sowohl als der Röhre vorsichtig entlee
Male mit verdünnter Salpetersäure, nachh
r ausgespült und dieses auch in den Kolb
Methode für das Entleeren der Röhre h
eckmässig gezeigt. Der Kalk wird in Sa
und die zurückbleibende Kohle gut au

wurde salpetersaures Silberoxyd im Uebe
bis 50° erwärmt.
Chlorsilber wurde auf einem Filter gesar
ien und getrocknet, das Filter und d
lert geglüht, die silberhaltige Filterasc
dem Chlorsilber gebracht, ein wenig ve
ure und ein Paar Tropfen Salzsäure zug
gedampft, getrocknet und geglüht.
ten der drei ausgeführten Analysen liefert
len:

	Bestimmung I.	Bestimmung II.
Substanz	0,2283	0,2909
egelinhalt	0,4756	0,6074
ilterasche	0,0007	0,0007
AgCl	0,4749	0,6067
Cl	0,1175	0,1501

Resultat.

Gef. in 0,2283 Grm.	Gef. in 100 Th.	Ber. in 100 Th. der durch die Formel $C_{10}H_{12}Cl_4$ vorgestellten Verbindung
0,1175	51,46	51,82
Gef. in 0,2909 Grm.		
0,1501	51,60	51,82

ɜbt sich, dass bei der Einwirkung von Chl
Wasserstoff durch Chlor substituirt werde
sammensetzung dieses Substitutionsprodu
durch $C_{10}H_{12}Cl_4$.
bte noch die Einwirkung von Nitroprussi
auf Cicuten. Nach Hoppe soll ersteres e
' Terpentinöl in sauerstoffhaltenden Oel

'latinchlorid erzeugten Nie-

lhrte zu der Folgerung, es
aloid in der Wurzel von *Ci*-

f. in Th.	Ber. in 100 Th. Ammonplatinchlorid
,67	44,28

n mittheilen, dass bei der
Pflanze mit einem Alkali
ıhr ich bei der Behandlung
sichtig. In dem Helme des
eine Oeffnung, die mit einem
hem eine gläserne, mittelst
einem Trichter verbundene
nen Quetschhahn konnte die
e und dem Trichter beliebig
e ich während der Destilla-
die nöthige Menge Lauge in
ı nicht das geringste Ueber-
erlangte Destillat wurde mit

f. in 0 Th.	Ber. in 100 Th. Ammonplatinchlorid
,23	44,28

f. in 0 Th.	Ber. in 100 Th. Ammonplatinchlorid
,41	44,28

ebt sich, dass die Wurzeln
nehmbarer Menge enthalten.
Methoden zur Ausscheidung
wässerigen Infusum der Wur-
. waren, unternahm ich die
n Auszugs.
s Auszugs wurden 10 Kilo
hiernach zuerst an der Luft,
ch vollständiger Trocknung
den fein gestossen, in der

Wärme mit Alkohol von 95 p.C. digerirt und ausgepresst, und dies wiederholt, bis der Alkohol kaum mehr gefärbt wurde. Die erlangten Flüssigkeiten reagirten sauer. Ein Theil der Masse, welche nach dem Abdestilliren des Alkohols zurückblieb, wurde mit Wasser gerieben, wobei eine Trennung der Harzmasse von der Flüssigkeit stattfand. Weil letztere specifisch schwerer war, konnte sie durch einen Scheidetrichter leicht von der nicht gelösten Masse getrennt werden. Die Flüssigkeit schmeckte süss und enthielt viel Zucker. Die auf dem Trichter zurückgebliebenen harzartigen Materien wurden auf's neue mit Wasser gerieben. Nun gaben sie damit eine Emulsion und zeigten sich specifisch schwerer. Der Grund ist leicht einzusehen. Bei der ersten Ausziehung wurden die in Wasser löslichen Stoffe aus der Masse entfernt; das Wasser war also das erste Mal specifisch schwerer als bei der zweiten. Da beim Schütteln der Emulsion und der Harze mit Aether noch keine genügende Trennung statt fand, selbst nicht nach langem Stehen, so wurde die Hauptmasse des Rückstandes auf eine andere Weise bearbeitet. Ich schüttelte sie mit gleichen Volumen Wasser und Aether, das Wasser löste die darin löslichen Stoffe, der Aether die Harze und zugleich das Gift. Nur eine kleine Portion der Harzmasse blieb ungelöst. Der Rückstand nach Verdunstung des Aethers wurde auf verschiedene Weisen bearbeitet, um den giftigen Bestandtheil zu isoliren.

a) Ein Theil des Rückstandes wurde mit Alkohol von dem spec. Gew. 0,91 in der Wärme digerirt. Die Harze bildeten jedoch mit dem Alkohol eine Emulsion, welche selbst durch ein wiederholtes Filtriren nicht geklärt wurde.

b) Ein anderer Theil wurde mit noch schwächerem Alkohol (vom spec. Gew. 0,945) behandelt, dieser gab aber noch weniger eine Trennung.

c) 7 Grm. des Rückstandes wurden mit gelöschtem Kalk und Alkohol von dem spec. Gew. 0,91 in der Wärme digerirt. Der Kalk ging jedoch mit dem wirksamen Bestandtheile weder eine in Wasser lösliche noch eine darin unlösliche Verbindung ein.

d) Ein Theil der Harzmasse wurde successiv mit kohlen-

saurem Natron und Kali unter anhaltendem Umrühren warm digerirt. Die Masse war jedoch nach diesen Behandlungen noch ebenso heftig und unter denselben Symptomen wirksam. Vom kohlensauren Natron wie vom Kali war der Masse eine geringe Menge eines Stoffs entzogen, vom ersteren so viel, dass ich jenen Stoff auf seine Wirksamkeit prüfen konnte. Er zeigte keine giftigen Eigenschaften.

e) Ein anderer Theil des Rückstands wurde etwa eine Stunde mit doppeltschwefelsaurem Kali unter Umrühren in der Wärme digerirt. Die klare Flüssigkeit wurde mit verdünnter Kalilauge alkalisch gemacht und mit Aether geschüttelt. Der davon pipettirte Aether hinterliess jedoch nichts bei der Verdunstung. Diess gab wiederum Grund, an der Gegenwart eines Alkaloids zu zweifeln.

Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass der giftige Stoff einen sehr indifferenten Charakter besitzt. Durch ein anderes Verfahren gelang es mir zwar, den giftigen Stoff von den meisten ihn begleitenden Stoffen zu befreien, aber nicht, ihn rein zu erhalten. Ich stellte ein alkoholisches Extract der getrockneten Wurzeln dar, nachdem diese vorher wiederholt mit Wasser ausgezogen waren. Dieser Auszug wurde mit essigsaurem Bleioxyd gefällt, wonach zum Filtrate Ammon bis zu schwach alkalischer Reaction gefügt wurde. Von dem hierdurch erzeugten Niederschlage wurde abfiltrirt und nach Entfernung des überschüssigen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff, der Alkohol destillirt und die Masse mit Aether behandelt. Hierin löste sie sich vollständig. Die in Aether unlöslichen Hartharze waren also durch die Bearbeitungen, welchen die alkoholische Flüssigkeit unterworfen worden war, gefällt.

Weil die Masse von Aether, wie gesagt, ganz gelöst wurde, wandte ich Benzin an, aber auch mit dem nämlichen schlechten Erfolge. Durch Schwefelkohlenstoff gelang es mir, eine Trennung zu erlangen. Das darin gelöste wurde auf ein Filter gegossen, und das Filtrat, nachdem der Schwefelkohlenstoff verdunstet war, erst mit Alkohol, nachher mit essigsaurem Aether, endlich mit Petroleumäther gerieben, in welchen Mitteln es sich vollständig löste. Die Masse, welche

, weicher, nicht giftiger Stoff getr
obengenannten Salze verhielt,
von dort die Rede war. Der gifti
irch Metallsalze gefällt. Und we
lass die also erlangte Masse giftig
mit essigsaurem Kupferoxyd beha
s gerade das Gegentheil stattfand. S
r der Schwefelkohlenstoff, der späte
den giftigen Stoff wirken, und wenn
e ist dann jene Wirkung? Diese Fr
enig beantworten wie diejenige nach
ffs selbst. Ich kann nur darauf hinwe
ihn vollständig rein zu erhalten, eine
h aus allen Bearbeitungen der respecti
der giftige Stoff zugegen war, deut
dass sowohl der giftige Stoff selbst als
nigenden Stoffe einen sehr indifferen
ter haben.

tober 1868.

XXIII.

tituirte Alkohole und Aldehyde.

Von

eilstein und A. Kuhlberg.

de l'acad. de St. Pétersbourg t. 13.)

bereits eine grosse Anzahl von Su
Säuren kennt, sind analoge Deriva
kohole und Aldehyde nur spärlich
jetzt keine *gechlorten Aldehyde*, w
Körper beim Behandeln mit Chlor
em das Chlor nur auf den Wassers
len Aldehyden wirkt. *Das Nitr*
der einzige hierher zu rechnende
len sind gar keine directen Subst
veil dieselben durch Chlor, Brom

wie bekannt, oxydirt werden. Nur der *salzsaure Glykoläther*, $C_2H_5ClO = C_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\HO\end{matrix}\right.$, kann als *gechlorter Alkohol* aufgefasst werden, weil derselbe, wie Lourenço gezeigt hat*), beim Behandeln mit Natriumamalgan wirklich in Weingeist übergeht. Im Folgenden theilen wir die Untersuchung einer Reihe von substituirten Alkoholen und Aldehyden mit, welche zu ihrer correspondirenden Säure in demselben engen Verhältniss stehen, wie dieses an den normalen Repräsentanten dieser Körperklassen längst bekannt ist.

I. Para-Nitrobenzylalkohol, p. $C_6H_4(NO)_2).CH_2HO$.

Schon früher**) wurde die Ansicht ausgesprochen, dass das durch Lösen von Chlorbenzyl, $C_6H_5.CH_2Cl$, in concentrirter Salpetersäure erhaltene *Nitro-Benzylchlorid*, $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$, als die Chlorverbindung eines nitrirten Benzylalkohols angesehen werden könne. Die Darstellung dieses Alkohols aus dem Chlorid ist aber umständig und lästig, wir haben zu seiner Abscheidung einen einfachern Weg eingeschlagen. Wir wollen übrigens bemerken, dass essigsaures Silber nur sehr schwierig auf nitrirtes Benzylchlorid einwirkt.

1) *Essigsaures Para-Nitrobenzyl*, $C_6H_4(NO_2).CH_2.C_2H_3O_2$. Reines essigsaures Benzyl, wie man es leicht durch Behandeln von Benzylchlorid mit Kaliumacetat erhält, wird tropfenweise in gut gekühlte höchst concentrirte Salpetersäure eingegossen. Sobald keine Einwirkung mehr zu bemerken ist, giesst man die Flüssigkeit in Eiswasser, filtrirt den sich abscheidenden Aether ab und reinigt ihn, nach dem Waschen und Trocknen, durch Umkrystallisiren aus Weingeist.

0,316 Grm. gaben 0,640 CO_2 und 0,137 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_9	108	55,4	55,2
H_9	9	4,6	4,8
N	14	7,2	—
O_4	64	32,8	—
	195	100,0	

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. **120**, 92.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **139, 338.

		Ber.	Gef. 1.	Gef. 2.
C_{16}	192	71,1	71,0	70,8
H_{14}	14	5,2	5,2	5,2
O_4	64	23,7	—	—
	270	100,0		

tvolle, glänzende, blen-
hmilzt bei 80,5°, ist in
edendem Alkohol, aber
lelbst die verdünnteste
rkalten zu einem Kry-
ganz ohne Zersetzung,
ein vollkommen reines
ens versucht, das Pro-
auf oxalsaures Silber
eist zu reinigen. Selbst
var das Präparat noch
xalsaures Benzyl leicht
cher Lösung behandelt
id.

$_7H_6(NO_2)]_2C_2O_4$, bildet
yl in höchst concentrir-
nmoniak erhitzt Para-
ch letzterer aber dar-
urem Para-Nitrobenzyl

$NO_2).CH_2HO$. Man er-
wässrigem Ammoniak
ade, bis die Oelschicht
nden ist. Ein zu star-
, weil sich sonst viel
nd Säuren unlöslichen
ses Körpers bildet sich
n Verhältnissen, doch
h Umkrystallisiren aus
eiden sich aus ammo-
aus, die man abfiltrirt
Zersetzung erfolgt in

$$C_6H_4(NO_2).CH_2C_2H_3O_2 + NH_3 = C_6H_4(NO_2).CH_2HO + C_2H_3O.NH_2.$$

Das gebildete Acetamid bleibt im Ammoniak gelöst, geht aber zum grössten Theil schon im Rohr in Ammonium-acetat über.

0,185 Grm. gaben 0,370 CO_2 und 0,078 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_7	84	54,9	54,6
H_7	7	4,6	4,7
N	14	9,1	—
O_3	48	31,4	—
	153	100,0	

Para-Nitrobenzylalkohol bildet glänzende, farblose, feine Nadeln, die sich am Licht färben. Er schmilzt bei 93°, ist in heissem Wasser leicht löslich, wenig in kaltem. In ammo-niakhaltigem Wasser löst er sich leichter als in reinem. Wi bezeichnen den Alkohol als *Para*-Nitrobenzylalkohol, da e nicht der gewöhnlichen Nitrobenzoësäure entspricht, sonder der isomeren Para-Nitrobenzoësäure. Beim Behandeln mi Oxydationsmitteln geht er nämlich in letztere Säure über.

II. Para-Chlorbenzylalkohol, $C_6H_4Cl.CH_2HO$.

Man erhitzt essigsaures Para-Chlorbenzyl mit Ammonia im zugeschmolzenen Rohr auf 160°, bis die Oelschicht si nicht weiter vermindert. Man öffnet dann das Rohr, wäsc das Oel mit Wasser und lässt es mit Chlorcalciumstück stehen. Das Oel erstarrt dann bald zu einer Krystallmas die man abpresst und durch Umkrystallisiren aus Was reinigt.

0,325 Grm. gaben 0,697 CO_2 und 0,1465 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_7	84	59,0	58,5
H_7	7	4,9	5,0
Cl	35,5	24,9	—
O	16	11,2	—
	142,5	100,0	

Para-Chlorbenzylalkohol bildet prachtvolle, weisse Spie die leicht eine Länge von 2—3 Zoll erreichen. Er schm bei 66°, siedet ohne Zersetzung und ist überhaupt bestän ger als der Para-Nitrobenzylalkohol. Er ist in siedend

Wasser nur wenig löslich, in kaltem fast gar nicht. Durch Oxydation geht er in *Para-Chlorbenzoësäure* über.

III. Ueber einige Derivate des Para-Chlorbenzylalkohols von E. Neuhof.

Im *gechlorten Benzylchlorid*, $C_6H_4Cl.CH_2Cl$, kann das im Methyl stehende Chloratom leicht gegen andere Gruppen ausgetauscht werden. Am raschesten wirken Kaliumsalze ein. So entsteht beim Behandeln mit Kaliumacetat: essigsaures Para-Chlorobenzyl; mit Cyankalium: das Nitril der Chlor-alpha-Toluylsäure; mit Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium: das Mercaptan des Para-Chlorbenzylalkohols u. s. w.

1) *Essigsaures Para-Chlorbenzyl*, $C_6H_4Cl.CH_2C_2H_3O_2$, erhält man am leichtesten durch anhaltendes Kochen von gechlortem Benzylchlorid mit einer Lösung von entwässertem Kaliumacetat in absolutem Alkohol. Sobald sich die Menge des abgeschiedenen Chlorkaliums nicht mehr vermehrt, destillirt man den Alkohol aus dem Wasserbade ab. Den Kolbeninhalt versetzt man nöthigenfalls mit etwas Wasser und hebt die ölige Schicht des gebildeten Essigäthers ab. Man trocknet über Chlorcalcium und reinigt durch Rectificiren. Der reine Aether siedet constant und ohne Zersetzung bei 240°.

0,2573 Grm. gaben 0,549 CO_2 und 0,1234 H_2O.

		Ber.	Gef.
C_9	108	58,5	58,2
H_9	9	4,9	5,3
Cl	35,5	19,3	—
O_2	32	17,3	—
	184,5	100,0	

Essigsaures Para-Chlorbenzyl ist eine farblose, angenehm aromatisch, fast wie essigsaures Benzyl riechende Flüssigkeit. Durch Erhitzen mit Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr liefert es den freien Para-Chlorbenzylalkohol. — Essigsaures Blei wird in alkoholischer Lösung langsam vom gechlorten Benzylchlorid angegriffen. Auch beim Erhitzen des letzteren mit Silberacetat auf 150° tritt keineswegs, wie man es a priori vermuthen sollte, eine so rasche und vollständige Umsetzung ein, als beim Behandeln mit Kaliumacetat.

2) *Para-Chlorbenzyl-Aethyläther*, p.-$C_7H_6Cl.C_2H_5$
steht nach Naquet*) durch Behandeln von gechlort
zylchlorid mit alkoholischem Kali. Der Aether bil
auch durch Kochen von essigsaurem Para-Chlorbe
alkoholischem Kali. Sobald die Flüssigkeit sich zu
anfängt, unterbricht man das Kochen, destillirt den
aus dem Wasserbade ab und wäscht das zurückblei
mit Wasser. Man trocknet über Chlorcalcium u
durch Rectificiren. Die zwischen 215—220° sied
tion ist reiner Para-Chlorbenzyl-Aethyläther.

1) 0,1504 Grm. gaben 0,3497 CO_2 und 0,0859 H
2) 0,2597 Grm. gaben 0,2196 AgCl.

		Ber.	Gef. 1.	Gef. 2.
C_9	108	63,3	63,4	—
H_{11}	11	6,5	6,3	—
Cl	35,5	20,8	—	20,9
O	16	9,4	—	—
	170,5	100,0		

Para-Chlorbenzyl-Aethyläther ist eine schwere,
süsslich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit
giebt für sein Präparat denselben Siedepunkt an.

3) Das *Mercaptan* des *Para-Chlorbenzylalkohols*,
CH_2HS, ist die bereits früher**) beschriebene schön
sirte Substanz, die man leicht erhält, sobald man g
Benzylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von S
wasserstoff-Schwefelkalium längere Zeit kocht.
dünnt mit Wasser, hebt die bald erstarrende Oelsc
und krystallisirt die abgepressten Krystalle aus W
um. Man erhält sehr schöne, glänzende Krystalle,
84—85° schmelzen.

Parachlor-Alphatoluylsäure, $C_6H_4Cl.CH_2CO_2H$.
man gechlortes Benzylchlorid mit Cyankalium, so
ein Nitril, das mit Kali gekocht in Ammoniak und Pa
Alphatoluylsäure zerfällt. Man hat:

$$C_6H_4Cl.CH_2Cl + CNK = C_6H_4Cl.CH_2CN + KCl$$
$$C_6H_4Cl.CH_2CN + 2H_2O = C_6H_4Cl.CH_2CO_2H + N$$

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. II, 251.
**) Ann. d. Chem. u. Pharm. 116, 347.

Wir nennen die Säure *Para*-Chlor-Alphatoluylsäure, um
n zu erinnern, dass wir kein directes Substitutionsproduct
Alphatoluylsäure vor uns haben, sondern ein Derivat
s substituirten Kohlenwasserstoffs, wie *Para*-nitrobenzoë-
e sich vom Nitrotoluol und nicht von der Benzoësäure
itet. In welcher Beziehung unsere Säure zu der durch
ectes Chloriren erhaltenen normalen Chloralphatoluylsäure
t, muss durch spätere Versuche erwiesen werden.

4) *Parachlor-Alphatoluylsäure*, $C_8H_7ClO_2$. Man erhitzt
hlortes Benzylchlorid mit der genügenden Menge Cyan-
lium und Alkohol 5—6 Stunden lang im zugeschmolzenen
hr auf 120—130°. Man filtrirt dann vom ausgeschiedenen
lorkalium ab und destillirt den überschüssigen Alkohol
ein dunkles Oel zurück,
loralphatoluylsäure, wel-
eine Ammoniakentwicke-
rk eingeengte Flüssigkeit
nach einigem Stehen die
ald erstarrende Säure ab.
umkrystallisirt.

säure getrocknet, gaben

Gef.	
1.	2.
56,0	—
4,3	—
—	20,5
—	—

ist in Wasser leicht lös-
Aether. Aus der Lösung
nellgelbes, bald erstarren-
isirt sie in feinen, weissen

Salze. Wie die freie Säure
sten aromatischen Säuren
uch die Salze in Wasser

äusserst leicht löslich. Dieselben sind daher schwer
in guten Krystallen zu erhalten.

Calciumsalz, $(C_8H_6ClO_2)_2Ca + H_2O$. Die wäss
sung des Salzes lieferte nur beim Eintrocknen im
Krystalle. Aus Alkohol kann man das Salz leichter
lisirt erhalten.

1) 0,5492 Grm. verloren bei 130° 0,0186 H_2O u
   0,0772 CaO.
2) 0,5024 lufttrocken gaben 0,0724 CaO.

		Ber.	Gef. 1.
$(C_8H_6ClO_2)_2Ca$	379	95,5	—
$+ H_2O$	18	4,5	3,4
	397	100,0	
$(C_8H_6ClO_2)_2$	339	89,4	—
Ca	40	10,6	10,4
	379	100,0	
			2.
$(C_8H_6ClO_2)_2 + H_2O$	357	89,9	—
Ca	40	10,1	10,3
	397	100,0	

Das aus Wasser krystallisirte Salz (Analyse
schon im Vacuum etwas Wasser verloren, daher der
im Wassergehalt.

Ein *Baryumsalz* konnte nicht von constanter Zus
setzung erhalten werden. Beim Kochen der Säure m
baryt und nachherigem Einleiten von Kohlensäure
schon eine Zersetzung des gebildeten neutralen Salze
treten. Die eingeengte Flüssigkeit schied eine gumm
klebrige Masse aus, die sich schlecht in Wasser, lei
Alkohol löste. Aus der alkoholi
deutliche Krystalle erhalten, die na
15,2 p.C. Ba enthielten. Das neut

$(C_8H_6ClO_2)_2$

enthält 28,7 p.C. Ba, ein saures Sal

$(C_8H_6ClO_2)_2Ba +$

würde 16,8 p.C. Ba verlangen.

In einem anderen Versuche w
in Barytwasser zur Trockne verd
mit Alkohol ausgezogen. Die al

indessen beim Verdampfen nur einen gummiartigen Rückstand. Selbst durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Verdunsten wurde nur eine sehr geringe Menge einer krystallinischen Substanz erhalten.

Das *Silbersalz*, $(C_8H_6ClO_2)Ag$, erhält man beim Fällen der Lösung des Calciumsalzes mit Silberlösung als einen weissen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag, der sich am Lichte schwärzt. Das Salz ist in Wasser sehr wenig löslich.

0,3339 Grm., über Schwefelsäure getrocknet, gaben 0,1710 AgCl.

		Ber.	Gef.
$C_8H_6ClO_2$	169,5	61,1	—
Ag	108	38,9	38,6
	277,5	100,0	

6) *Amid der Para-Chlor-Alphatoluylsäure*, $C_6H_4Cl.CH_2CO.NH_2$.

Dieser Körper wurde zufällig erhalten, als gechlortes Benzylchlorid mit Alkohol und Cyankalium einige Zeit gekocht wurde. Als die Menge des ausgeschiedenen Chlorkaliums sich nicht mehr zu vermehren schien, wurde die Flüssigkeit mit einer offenbar wohl ungenügenden Menge Natron gekocht und dann mit Wasser verdünnt. Hierbei schied sich ein hellbraunes Krystallmehl aus, das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

1) 0,2231 Grm. gaben 0,4614 CO_2 und 0,1014 H_2O.
2) 0,5006 Grm. gaben 40,0 C.C. Stickstoff bei 20° und 751,8 Mm.
3) 0,3645 Grm. gaben 0,3035 AgCl.

		Ber.	Gef.		
			1.	2.	3.
C_8	96	56,6	56,4	—	—
H_8	8	4,8	5,0	—	—
N	14	8,3	—	9,0	—
Cl	35,5	20,9	—	—	20,6
O	16	9,4	—	—	—
	169,5	100,0			

Das *Amid* der Para-Chlor-Alphatoluylsäure krystallisirt aus Alkohol in schönen, grossen, weissen, tafelförmigen Krystallen. Es schmilzt bei 175°, löst sich leicht in Alkohol und Aether, wenig in heissem Wasser, fast gar nicht in kaltem.

lisse gesättigte wässerige Lö-
n milchig. Es scheiden sich
:en Masse erstarren. Die über-
, nach einiger Zeit, indem sie
' Krystallnadeln erfüllt.

hol, p.-$C_6H_3(NO_2)_2 . CH_2HO$.

st sich unter schwacher Er-
r Salpetersäure. Durch Was-
este weisse Masse gefällt, die
wiederholtes Umkrystallisiren

C. Stickstoff bei 21,5° und

Gef.
14,15

r offenbar *Para-Dinitrobenzyl-*
71°, löst sich leicht in Alkohol
s der wässerigen Lösung kry-
ladeln, aus Alkohol in langen
ist er weniger löslich als der

dehyd, p.-$C_6H_4Cl . COH$.

h*) bildet sich beim Kochen
mit einer wässerigen Lösung
In gleicher Weise behandelt
l, $C_6H_4Cl . CH_2Cl$, den *Aldehyd*
10 Th. $C_7H_6Cl_2$ wurden mit
Wasser zwei Tage lang ge-
gebildet. Die wässerige Lö-
sliche Oel mit Natriumbisulfit
; erstarrte die Flüssigkeit zu
ohol gewaschen und dann ab-
z war in Wasser leicht löslich
erhitzt ein Oel ab, das aus
d.

80.

Der *Para-Chlorbenzoë-Aldehy*
Zersetzung zu sieden und geht an
Chlorbenzoësäure über. In der
an den des Bittermandelöls, in
Dämpfe die Augen zu Thränen.

Viel leichter als nach obig
Para-Chlorbenzoë-Aldehyd bereit
Bittermandelölchlorid $C_6H_4Cl.CH$
schmolzenen Rohr erhitzt.

$$C_6H_4Cl.CHCl_2 + H_2O = C$$

Die Ausbeute ist die theore
rascher und weil im geschlossene
bedeutender Theil des Aldehyd
Reindarstellung geschieht in der

Leitet man in die Lösung
hyds in absolutem Alkohol eine
wasserstoffs, so scheidet sich ba
aus. Der gefällte Körper ist n
kohol rein und ist der geschwefel

0,2155 Grm. gaben 0,198 AgCl

	Ber.
Cl	22,7

Der *Para-Chlorbenzoë-Sulfald*
amorphes Pulver, das sich in Alk
damit aber zusammenballt und s
ist der Körper leicht löslich, d
selbst in der Kälte verdunstet, n
niss. Beim Erhitzen zersetzt sic

Führt man Chlor in das *Phe*
die Stellung des Chlors beeinflu
Wasserstoff im Methyl des Tol
Lässt man Chlor auf $C_6H_5.CH_3$,
oder $C_6H_5.CCl_3$ einwirken, so be
ganz andere Stelle, als wenn ma
ken lässt. Im letzteren Falle e
ersteren aber bilden sich Product
dirt, *Para-Chlorbenzoësäure* liefern
selbst *drei* Chloratome im Meth

... im Phenyl *nicht* beeinflussen. Es war deshalb
Wirkung des Chlors auf *Bittermandelöl*
en, da dieses mit der Formel $C_6H_5.COH$
wischen Toluol $C_6H_5.CH_3$ und Benzoë-
. priori liess sich vermuthen, dass das
nach *beiden* Seiten hinneigen würde,
zung ist durch den Versuch vollkom-
n. Durch die klassische Untersuchung
er's weiss man, dass Bittermandelöl bei
Chlor Chlorbenzoyl, $C_6H_5.COCl$, liefert,
sserstoff im Methyl vertreten. Indessen
Herr E. Wroblevsky auf unsere Ver-
en hat, dass, bei geeigneter Behandlung,
stoff im Phenyl durch Chlor substituirt
so aus
— $C_6H_5.CClO$ und $C_6H_4Cl.CHO$,
teren Falle entsteht offenbar *Para-Chlor-*

lich Chlor, *bei Gegenwart von Jod*, auf
en, so bildet sich zwar auch Chlorbenzoyl,
andere Körper, deren Einzeldarstellung
rfolgt wurde. Unterwirft man das Pro-
ten Destillation, so lässt sich zwischen
iv ansehnliche Fraction gewinnen. Inner-
aturgränzen scheint aber auch der Siede-
orbenzoë-Aldehyds zu liegen. Die Ana-
10—220 siedenden Products deutete auf
H_6O und C_7H_5ClO. Dasselbe wurde durch
t, wobei man ein Säuregemenge erhielt,
nzoësäure enthielt. Die rohe Säure wurde
Destillation unterworfen, wobei Benzoë-
Wasserdämpfen verflüchtigte. Die in der
iebene Säure wurde aus Wasser umkry-
und dann aus völlig reiner *Para-Chlor-*
rhaltene Säure besass die Löslichkeit,
und alle sonstigen Eigenschaften der

n 0,118 AgCl.

	Ber.	Gef.
Cl	22,7	22,5

Es unterliegt demnach keinem Zweifel, das
Behandlung das Chlor wirklich den Was
yls im Bittermandelöl vertritt. Möglich ist e
i zunächst nur Chlorbenzoyl bildet und dass
Gegenwart von Jod, nicht das Chlorid der norm
das der Para-Chlorbenzoësäure entsteht. Spe
e in dieser Richtung werden darüber entsche
rmandelöl durch directe Reduction aus Benzoë
t werden kann, so ist im Obig
velchem man nicht nur die Reihe
producte der Benzoësäure erhal
ler sogenannten *Para*-Reihe.

Schliesslich wollen wir bemerke
ylchlorid $C_6H_4(NO_2).CH_2Cl$ mit
rblei ausscheidet. Es wird dal
öhnlichen Nitro-Bittermandelöl is
ten, über den wir später hoffen b

XXIV.

Notizen.

1) Neue Derivate des Thi

In einer dritten von Maly der
ten Abhandlung wird nach Be
; von Brom und Jod auf *Phenylth*
s sich zu 1 Mol. Cyan addirt, u
Einflusse von Wärme und verdü
früher beschriebenen phenylfreie
tzt, in *Oxalylphenylthiosinnamin*
carbamid) und Ammoniumsulfat

$$\left.\begin{matrix} H_2 \\ \mathrm{CS} \\ .\,C_6H_5 \end{matrix}\right\} N_2.(\mathrm{C}N)_2 + SH_2O_4 + \ldots$$

$$+ \left.\begin{matrix} (NH_4)_2 \\ SO_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

eine bräunliche Flüssigkeit. Dieselbe giebt beim Destilliren
zwischen 60 und 70° Ammoniak, neben einer sehr flüchtigen
es zersetzten Coniin, welche sich in
sammensetzung C_8H_9N oder C_8H_7N
tillationsrückstand besteht aus einer
ach dem Reinigen ein gelbes Pulver
nete basische Eigenschaften besitzt.
chwefelsäure, Salzsäure und giebt
latinsalz. In vollkommen reinem
t erhalten werden, da es sich bei
und mit Säuren sehr leicht zersetzt

$O = NH_4Cl + C_8H_{11}NO,HCl$.

lzsauren Verbindung abgeschiedene
Substanz, löslich in Wasser, von
ese Basis lässt sich nach ihren
nd Phosphorchlorid und nach der
alze nicht als ein Ammoniumhydrat
sich wie ein tertiäres Ammonium
hat, wenn man eine alkoholische
niak mit Aldehyd mischt und einer
aussetzt. Wird Aldehyd mit alko-
100° behandelt, so bilden sich zwei
und $C_8H_{13}NO$, welche der Basis
nd und ohne Zweifel eine analoge
n.

von gesättigtem Schwefelammonium
enanthaldehyd erhielt der Vf. die
taldehyd und Schwefelwasserstoff
$C_9H_{13}NS_2$, das Acrothialdin und
othialdin. Das Acetthialdin und
llisirbare Körper; das Oenantho-
keit von 0,896 spec. Gew. bei 24°.
Zersetzung nicht destilliren und
und salzsaures Salz. · Beide sind

den Fetten und aus dem Amyl-
isch zu sein scheint, so nimmt
·lenmeyer's in ihr und in dem
·lverbindungen analoge Structur
aus dem Isooctyljodür mittelst
ı Kohlenwasserstoff, C_8H_{18} (spec.
·) und für den von Riche durch
mit Baryt gewonnenen C_8H_{18}
Gew. 0,7083).

---

rate des Acetons.

son zur Kenntniss nachstehend
(Proceed. Roy. Soc. 16, No. 102,
läufige Notizen giebt.

ühltes Aceton trockner Chlor-
e Lösung 10—12 Tage stehen
ter Sodalösung gewaschen wird,
es mit Cyankalium und Alkohol
erschlag abscheidet. Dieser ist
m Alkohol unlöslich, in sieden-
ich und krystallisirt daraus in
die bei etwa 300° sublimiren.
, giebt mit weingeistigem Kali
wird durch salpetrige Säure in

n Körper abfiltrirte alkoholische
wärmt bis sie kein Ammoniak
geist durch Destillation befreit,
nd eingedampft, dann mit viel
ach einigem Stehen eine reich-
diese mit kaltem Wasser ge-
cht mehr auf das Waschwasser
und dann aus siedendem Wasser
ı sich glänzende farblose lange
ı bei 100° C. getrocknet die Zu-
ıd die Eigenschaften einer Säure.
ormel $C_8H_{12}AgO_3$, ist sehr leicht

voraus es in schönen perlglänzenden Ta-
sehr lichtempfindlich. Bei 100° C. zer

ebenfalls sehr leicht löslich und unkry-
rch genaue Neutralisirung der Säure mit

oxydsalz, durch Kochen der Säure mit
yd bereitet, ist sehr leicht löslich und
länzenden Tafeln.

e treibt Kohlensäure aus den Carbonaten
n kaltem, ziemlich löslich in heissem
n Weingeist und spärlich in Aether
C. Sie löst sich reichlich in starker Salz
damit zu verbinden. Ihre neutralisirte
lbernitrat, Quecksilberchlorid und Chlor-
Eisenchlorid roth. Sie scheint einbasig

, welcher von den beiden Körpern (Mesi-
) Anlass gebe zur Bildung der neutralen
ing, behandelte der Vf. jeden für sich mit
d Cyankalium. Das Resultat war, dass
saure, und das Phoron die neutrale Ver-
Die Säure entsteht nach der Gleichung:

$= C_6H_{12}OCl_2 . C_6H_{12}OCl_2 + 2KCy =$
$C_6H_{12}OCy_2 + 2KCl;$
$KHO + H_2O = C_8H_{12}KNO_3 + NH_3.$

r Kenntniss des Chlorbleis.

Löslichkeit und Art der Krystallisation
einige Versuche mit folgendem Ergebniss
hem. Soc. [2] 6, 3
er Handbücher, d
sung bedürfe, ha
f vielmehr bei +
rkung ganz rein
s Wasser sofort
g des Salzes ein

r bis 100° erhitzt. Nach
Lösungsvermögen dieses
nd dies scheint mit dem
ammenzuhängen.
alzsäurehaltigem Wasser
m Salz stetig weniger in
u einem gewissen Punkt
Zunahme der Säure tritt
nd diese steigert sich bis
Aus der Tabelle des Vfs.
heraus.

. . . .			0,946	p.C.
1,162 spec. Gew.			0,090	„
„	„	„	0,111	„
„	„	„	0,216	„
„	„	„	0,933	„
„	„	„	1,498	„
„	„	„	2,117	„
„	„	„	2,900	„

gen Krystalle des Chlor-
eren Bedingungen, wenn
ge Salzsäure in der Flüs-
ehen nur entweder keil-
nkrautartige Gebilde und
nale Tafeln.

und Kohlenoxyd unter
k.

che (dies. Journ. **89**, 156)
in denen Wasserstoff und
successive 20 Atmosphä-
h dies in starken Eisen-
latte behufs Beobachtung
ed. Roy. Soc. **16**, No. 103,

nicht beendet sind, theilt
Resultate derselben mit.
sphären steigt, vermehrt

las Licht der im Sauerstoff brennende
teigt er aber auf 10 Atmosphären, s
lamme so leuchtend, dass man bei ih
uss eine Zeitung lesen kann, ohne e
lerselben. Das Licht dieser Flamme
hell und giebt völlig continuirliches Spe
.

nselben Druck ist eine Kohlenoxydfla
s die des Wasserstoffs, unter 14 Atm
m überaus glänzend und völlig contin
atsachen haben den Vf. zu dem Gedr
nsere bisherigen Erklärungsweisen fü
chtens der Flammen nicht richtig sei
er Theilchen in einer Flamme kann g
nicht ausmachen. Denn z. B. die i
t leuchtende Arsenikflamme kann we
80° C.) noch arsenige Säure (welche
thalten, da das Leuchten überhaupt n
t. Aehnliches gilt für die Flamme des
nd selbst für die des brennenden Phos
e Phosphorsäure schon bei Rothgluth
aus brennendem Leuchtgas und Ke
uss ist es schon nachgewiesen, dass e
er Verbindung mit Kohlenstoff enthäl
t daher der Ansicht, dass die bei gewö
leuchtenden Flammen ihr Licht durch S
igen, aber sehr dichten Gasen aussen
den anfangs erwähnten Versuchen mi
lenoxyd unter höherem Druck geschie
e Gewicht der Gase thut dasselbe, wie
e Druck bei specifisch leichten Gasen.
wahr, dass dichte Gase mehr Licht a
ls dünne, so muss d
rch verschiedene Ga
mit dem specifische
ist es in der That
hr schwach, im Sa
ich im Chlor und

gsaures
. Auch
m Fall,
verliert

C. Lea
. Amer.
icht mit

ure und
as kalte
ald das
scheidet,
; sie mit
ure ge-
Product
essen.
rystalli-
rn über.
sie gar
r-Wein-
plosiven
ennt sie

holische
zersetzt,

andenen
uerdings
s unter-

erals mit
hen von

, darin, dass beide a
en. Das spec. Gew
pangrün bis schwä
ig. Gestalt traubig
hen.
mmung des Kupfer
scher Methode.
el aus 9 Analysen,
e Phosphorsäure und
:

pferoxyd . . . . .
sensäure . . . . .
osphorsäure . . . .
asser . . . .

der Formel

$_3\ddot{\bar{A}}s + 3\dot{H}$ oder $\dot{C}u_3$

lt also 1 At. Wasser

Kaliumeisencyanür u

irkung dieser beide
oew, um zu erforsc
ganische Verbindung
ltat des Versuchs w
g des Aethers, der m
urde, schied sich all
Substanz aus. Das I
mmoniak ab und er
lso ebenso verlaufen
es blos Cyankalium
m an der Reaction l
(Sill. Amer.

XXV.

Methode zur Titrirung des Kupfers.

Von

Alwin Rümpler.

Setzt man zu einem Kupferoxydsalze in Lösung Jodkalium, so bildet sich bekanntlich nicht Kupferjodid, sondern unlösliches Kupferjodür und freies Jod. Es geschieht dies genau in der Weise, dass 2 Aeq. Jodkalium und 2 Aeq. Kupfersalz 1 Aeq. Jod frei machen. Hierauf habe ich eine Titrirmethode für Kupfer gegründet, die sich mir als sehr scharf und leicht ausführbar erwiesen hat. Die nicht zu saure Kupferlösung wird mit einigen Grm. Jodkalium versetzt, so dass sich das frei gewordene Jod vollständig löst. Zu dieser Jodlösung setzt man nun aus einer Bürette unterschwefligsaures Natron bis zur Entfärbung derselben, darauf fügt man etwas dünnen Stärkekleister zu und titrirt mit Kupferlösung zurück, bis die blaue Färbung der Jodstärke erscheint. Das niedergefallene Kupferjodür ist vollkommen unschädlich. Die (Zehntel) unterschwefligsaure Natronlösung stellt man auf die bekannte Weise dar, so dass 1 C.C. derselben $^1/_{10000}$ des Atomgewichts des Jods (also 0,0127 Grm.) entspricht. Die Zehntel-Kupferlösung stellt man dar, indem man 24,94 Grm. ($^2/_{10}$ des Atomgewichts in Grm.) chemisch reinen, gut krystallisirten Kupfervitriols in 1 Liter Wasser löst und die Lösung dann gegen das unterschwefligsaure Natron, mittelst Jodkalium und Kleister, corrigirt.

Da durch 2 Aeq. Kupferoxydsalz 1 Aeq. Jod frei gemacht wird ($2CuO,SO_3 + 2KJ = Cu_2J + 2KO,SO_3 + J$), so würde das Liter der Kupferlösung $^1/_{10}$ Aeq. Jod frei machen, also 1 C.C. $^1/_{10000}$ Aeq. = 0,0127 Grm.; 1 C.C. der Kupferlösung entspricht also genau 1 C.C. unterschwefligsaurer Natronlösung; bei der Rücktitrirung sind also die C.C. des Kupfers nur von denen des Natrons abzuziehen. Hat man nun nach Abzug der C.C. der Kupferlösung n C.C. verbraucht, so entsprechen diese n 0,0127 Grm. Jod, oder n 0,02494 Grm.

Kupfervitriol, oder n 0,00794 Grm. Kupferoxyd, ode
Grm. metallisches Kupfer.

Bei der beschriebenen Methode hat man auf
nes zu achten, wenn dieselbe genau sein soll. E
Auflösung einer Kupferverbindung chlorhaltige Fl
z. B. Königswasser verwendet, so muss man alles
fältig entfernen, ebenso salpetrige Säure, da di
machen würden. Man darf aber dabei auch nic
abdampfen, damit kein Chlor, welches mit dem
bunden ist, fortgeht. Am besten ist es, wenn man
als schwefelsaures Salz in Lösung hat. Eisenoxyd
ebenfalls nicht mit in Lösung sein, da dieselben
oxydsalze mit Jodkalium Jod frei machen. Hat
Kupfererze, wie Kupferkies, Kupferschiefer etc.
suchen, so muss man das Eisen vor der Titrirung
indem man die Lösung beider Metalle in viel
tröpfelt, das Eisenoxyd decantirt oder abfiltrirt u
lich das Ammoniak mit Schwefelsäure neutral m
Silber wird am besten vor der Titrirung als Chl
filtrirt. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen,
niger auf die Zeit ankommt, fällt man das Kupfe
mit Schwefelwasserstoff, oxydirt das Schwefel
titrirt dann die reine Kupferlösung.

Die oben beschriebene Zehntel-Kupferlösung
auch als Gegenlösung statt der bisher gebräuch
lösung bei gewöhnlichen Jodproben mit Vortheil
da dieselbe sich nicht so leicht wie letztere bei
Gebrauche verändert und man für dieselbe ganz g
hahnbüretten statt der unbequemen Stopf- und
büretten benutzen kann.

Ob sich Eisenoxydsalze ebenso titriren lassen
oxydsalze habe ich noch nicht untersucht, es ist
sehr wahrscheinlich, da selbst stark erhitzte Eis
mit Jodkalium gemischt die Stärke blau färben.

XXVI.

irten Spessartin von Aschaffenburg dichte Varietät von Pfitsch.

Von

F. v. Kobell.

:en gehören die Thonmangangranaten
n selteneren. Die erste Analyse eines
it des Spessarts bei Aschaffenburg ist
iebt an:

steinkalk . . .	35,00
:alk	14,00
erde	35,00
erde	14,25
	98,25

Methode kekannt war, die Oxyde des
:harf zu scheiden, so habe ich die Ana-

n Aschaffenburg kam früher zum Theil
en vor, $\infty O . 2O_2$. Die Farbe ist röth-
w. = 4,17. Vor dem Löthrohr schmilzt
m schwarzen glänzenden nichtmagne-
eilt dem Boraxglase anfangs nur Eisen-
m Blasen und gehörigem Zusatz erhält
btes Glas. Vor dem Schmelzen wird
enig angegriffen; nach dem Schmelzen
ncentrirter Phosphorsäure erhält man
g, auf Zusatz von Salpetersäure aber
hren eine violette Farbe an. Bei der
obe mit kohlensaurem Natronkali auf-
lpetersäure versetzte, salzsaure Lösung
scheidung der Kieselerde mit doppelt
neutralisirt und filtrirt a. Aus dem
urde das Mangan durch unterchlorig-
:. Vom Präcipitat a wurden Eisen-
wie gewöhnlich durch Kalilauge ge-

Das Eisenoxyd wurde in Salz
saurem Kalk gefällt; die Lösu
welches bestimmt wurde. Das z
erwies sich, ebenso untersucht, ei
des Eisens als Oxyd angenomme

Kieselerde . . .	3
Thonerde . . .	1
Eisenoxyd . . .	
Manganoxydul . .	2
Eisenoxydul . .	1
	9

Die Formel ist

$$\left.\begin{matrix} {}^{2}/_{3}\dot{Mn}_3 \\ {}^{1}/_{3}\dot{Fe}_3 \end{matrix}\right\} \ddot{Si} + $$

Der Ueberschuss an Kieseler
Beimengung von Quarz herrühre

Zunächst stehen ein Granat
a nach der Analyse von **Mallet**
bei Fahlun b nach der Analyse v

Kieselerde	3
Thonerde	1
Eisenoxyd	
Eisenoxydul . . .	1
Manganoxydul . . .	2
Kalk	
	9

Als einen Spessartin habe i
von Pfitsch erkannt, welches ich
der Bezeichnung „Granatoid" erh

Es kommt in derben Massen
vor; die Farbe ist fleischroth in
Kanten durchscheinend, schwach
Gew. = 4,3.

Vor dem Löthrohr verhält es
Aschaffenburg, färbt aber das Bor
von Mangan; auf nassem Weg
jenem gleich und gelatinirt nach
lyse gab:

Kieselerde . . .	37,50	19,99	
Thonerde . . .	18,90	8,84	9,45
Eisenoxyd . . .	2,03	0,61	
Manganoxydul .	34,00	7,66	
Eisenoxydul . .	6,37	1,41	9,64
Kalkerde . . .	2,00	0,57	
	100,80		

Dieser Granat kommt der Normalmischung eines Spessartin = $\dot{M}n_3\ddot{S}i + \ddot{A}l\ddot{S}i$ von allen bekannten Mangangranaten am nächsten. Von ähnlicher Mischung sind, ein Granat von Haddam in Connecticut a nach der Analyse von Rammelsberg und ein Granat aus Nordamerika nach der Analyse von Seybert b.

	a.	b.
Kieselerde . . .	36,16	35,83
Thonerde	19,76	18,06
Eisenoxyd . . .	—	3,67
Eisenoxydul . . .	11,10	11,62
Manganoxydul . .	32,18	30,96
Kalk	0,58	—
Magnesia	0,22	—
	100,00	100,14

XXVII.

Ueber einen Almandin aus Nord-Columbien.

Von

F. v. Kobell.

In der Herzoglich Leuchtenberg'schen Sammlung finden sich schöne lose Krystalle, ∞O, $2O2$, eines Granats von der Mündung des Flusses Stachin in Nord-Columbien, welche meines Wissens bisher nirgends erwähnt wurden.

Diese Krystalle sind von einer tief colombinrothen Farbe, in dünnen Stücken hell blutroth und durchscheinend, ihr spec. Gew. ist 4,1. Vor dem Löthrohr ruhig zu einem graulichen Glase schmelzend, welches kaum merklich auf die Magnetnadel wirkt. Mit Borax erhält man ein nur von Eisen gefärbtes Glas.

Mit Phosphorsäure bis zum Rauchen der Säure einge-

echt giebt das Pulver ei
isatz von Salpetersäur
itrigsauren Gases eine
Die Analyse wurde
s Mangan durch unter
alk mit kleesaurem Am
orsaurem Natron und A

Kieselerde
Thonerde .
Eisenoxyd
Eisenoxydul
Manganoxyd
Magnesia .
Kalk . .

Dieser Granat ist d
in und Spessartin.

Mit

C.

I. Ueber das Vorkon
orga

Ich habe zu zeigen
ich organische Materie
nd namentlich das dur
läuete Guajak, das C
ubstanzen Sauerstoff e
xydirbarer Körper: Zin
rasilin, Hämatoxylin,
hren lässt.
Da nun das Vorkom
hen Materien eine phy
ch zu der thierischen
heint, so dürfte die A

treffenden Thatsachen für den physiologis
ohne Interesse sein.

In einer vor mehreren Jahren von
Abhandlung: „Ueber die katalytische W
scher Materien u. s. w.“, ist auf die bes
sache aufmerksam gemacht worden, da
Pflanzen- und Thierwelt Substanzen verb
Vermögen begabt, nach Art des Platins d
oxyd zu zerlegen und dass überdies vi
auch noch die Fähigkeit besitzen, dem u
eine ozonartige Wirksamkeit zu ertheilen
higen, mit Körpern sich zu verbinden, ge
in seinem gewöhnlichen Zustande sich un

Da der
he Sauerstoff kein
in Weingeist
ajak hervorbringt
gegen auch
gebundenen Zust
PbO_2
mit dem Harz ein
lie Guajaktinctur
en (ozonisirenden)
Materien auf den g
hen.

hnten Abhandlung
tiele und Wurzeln
nwesenheit von a
estossen, eine die
eit liefern, zu wel
eignen, mit etwa d
ige Minuten lang
abfiltrirte lichtge
augenblicklich bi
ermag, so zeigt die
merklicher Meng
f welche Anwesen
en geschlossen we
ure, Eisenvitrioll
xylin und Anilin
, die Guajaktinct
Oxydationswirkun

s Verhalten sie gleichfalls mit der
er wässrigen Chinonlösung u. s. w.
ruht, dass diese kräftigen Basen
hen Sauerstoff bestimmen, rasch
llschafteten organischen Materien

ich die Thatsache lassen, dass das
eine reducirende Substanz zu dem
ndelten Wasser sich verhält, d. h.
en ziemlich rasch zerstört, unter
g von O, welche Wirkungsweise
ekannt ist, dass HO_2 einer Reihe
: PbO_2, Mn_2O_7 u. s. w. ihren thä-
n vermag, während es selbst zu
endet man bei diesem Versuche
O_2 an, so lässt sich bald davon
dlichsten Reagentien keine Spur
ll noch beifügen, dass, wie das
eine Unzahl verschiedenartigster
nter welchen viele Syngenesisten
ichnen, wie z. B. *Lactuca sativa*,
Es fragt sich nun, woher der thä-
todon u. s. w. behandelten Wassers
chon in der Pflanze vorhanden, so
unter welcher man die Blätter,
les Leontodon zerquetschte, auch
Wirklichkeit nicht geschieht, wie
such leicht sich überzeugen kann.
rzlösung zerstossene Wurzel u. s. w.
ärischer Luft oder reinem Sauer-
t sie sich bald, wie bekanntlich
t beim Benetzen einer Scheibe der
odon und vieler anderen Pflanzen
ragliche thätige Sauerstoff kann
ärischen Luft stammen, aus wel-

Blätter des Leontodon u. s. w., mit
ern eine die Guajaktinctur tief bläuende

:unden lang selbst in schwa-
und dann mit Wasser zer-
die eben so wenig den ange-
ktinctur zu bläuen vermag
treten sollte, falls ein fertiges
väre.

· von Eisenoxydulsalz, Pyro-
in u. s. w. berauben erwähn
ıwasser seiner Fähigkeit, die
› behandelte Wasser vermag
iuerten Jodkaliumkleister zu
:ung die genannten Substan
hervorbringen. Wie bereits
ıe Mengen von Alkalien oder
sigkeit sofort der Fähigkeit
l auch in diesen Fällen büss
n ein, den angesäuerten Jod
bei der Nitrithaltigkeit de
geschehen könnte. Was je
ie Abwesenheit von Nitriten
diesem ähnlich sich verhal
tellt, ist die Thatsache, das
:hses u. s. w., unter verdünn
ster (also bei ausgeschlosse
zerstampft, den letztern nich
action doch eintreten müsste
eines salpetrigsauren Salze
wären.

sehen scheinen mir daher z
ıss die fragliche Bläuung de
durch das gleiche oxydirend
ıes die Guajaktinctur bläu
ıer organischen Materie ver

ırden, dass unter dem Berührung
liche Sauerstoff wohl die Guajal
Jodkaliumkleister zu bläuen ve
.nwesenheit verdünnter Schwefe

In der zuletzt erwähnten Abhandlung ist angeg
ele Pflanzen erst bei längerem Maceriren mit Wa
üssigkeit die Eigenschaft ertheilen, den angesäu
liumkleister zu bläuen, ohne dass sie aber d
ıctur zu färben vermöchten. Diese Reaction rühr
:h, wie ich diess schon früher bemerkt habe, v
:r, welche unter dem reducirenden Einflusse c
aterien aus den in solchen Pflanzen enthaltene
tstehen, über welche Reduction die nachstehende
ch nähere Aufschlüsse geben wird.

II. Ueber die Umwandlung der Nitrate in Nitrit Conferven und andere organische Gebilde

Vor Jahren schon ist von mir die Thatsach
orden, dass nicht nur die oxydirbaren Metalle:
ium u. s. w., sondern auch viele organische Sub
Wasser gelösten alkalischen und andern Nitrat
wöhnlicher Temperatur zunächst in Nitrite ül
rmögen. Einige theoretische Gründe liessen
ıthen, dass zwischen dem Vermögen organische
s Wasserstoffsuperoxyd nach Art des Platins
d deren Fähigkeit, die salpetersauren — zu salp
lzen zu reduciren, ein Zusammenhang bestehen
e im Nachstehenden beschriebenen Ergebnisse u
esen Gegenstand angestellten Versuche sollte
aube, an einem solchen Zusammenhange kau
sen.

Frische Conferven, wie sie so häufig in stehe
r vorkommen, vermögen das Wasserstoffsuperoxy
haft zu katalysiren und sie
inen Beobachtungen die in
trate ziemlich rasch in Nitrite
llt, dass Wasser, welches nur
rat u. s. w. enthält, den ang

ıre u. s. w. sofort eintritt, so dass
ıannte Metall wie die im Leontod
terie sich verhält.

auf das tiefste zu bläuen wie auch die übrigen Nitritreactionen augenfälligst hervorzubringen vermag, nachdem dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur nur wenige Stunden mit einer hinreichenden Menge frischer Conferven zusammengestanden, welche vorher mittelst destillirten Wassers von anhängenden Unreinigkeiten gereinigt worden. Da bei Anwendung chemisch reinen Wassers unter den erwähnten Umständen die Nitritreactionen nicht eintreten, so beweist dies, dass die Pflanze selbst kein salpetersaures Salz enthält und dass das zum Vorschein kommende Nitrit aus dem dem Wasser beigefügten Nitrat entstanden ist.

Es ist in der voranstehenden Mittheilung angegeben, dass die Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure das HO_2 katalysirende Vermögen organischer Materien stark schwäche, von welcher Regel auch die Conferven keine Ausnahme machen. Der Versuch hat nun gezeigt, dass nitrathaltiges Wasser, dem verhältnissmässig nur äusserst wenig Blausäure beigemischt worden, wochenlang mit Conferven zusammenstehen kann, ohne die Fähigkeit zu erlangen, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, vorausgesetzt, es werde der Versuch in verschlossenen Gefässen angestellt, d. h. die Verflüchtigung der Blausäure verhindert.

Conferven 10—15 Minuten lang in siedendes Wasser gehalten, katalysiren das Wasserstoffsuperoxyd nur noch schwach, wie sie auch nur sehr langsam reducirend auf die Nitrate einwirken. Nach meinen früheren Versuchen sind in allem Quell-, Fluss- und Seewasser noch nachweisbare, wenn bisweilen auch nur winzige Mengen von Nitraten vorhanden, welche mittelst der von mir zu seiner Zeit angegebenen Methode leicht und rasch sich erkennen lassen. Enthält z. B. Brunnenwasser so viel Nitrat, dass jenes den angesäuerten Jodkaliumkleister tief bläut, nachdem es nur kurze Zeit mit der gehörigen Menge amalgamirter Zinkspähne geschüttelt oder aufgekocht worden, so wird das gleiche Wasser, mit einer gehörigen Menge Conferven nur wenige Stunden in Berührung gesetzt, die Nitritreactionen in augenfälligster Weise hervorbringen. Es lassen sich daher mit Hülfe dieser Pflanzen Spuren eines Nitrats entdecken, wobei jedoch zu beachten ist,

man die Conferven nicht zu lange auf das zu prü
ser einwirken lasse, weil dieselben, wie später noch
llicher bemerkt werden soll, auch die Nitrite sie
reduciren unter völliger Zerstörung dieser Sal
hem Falle derartiges Wasser trotz seiner ursprüng
thaltigkeit den angesäuerten Jodkaliumkleister
ändlich nicht mehr bläuen würde.

In meinen Arbeiten über die Veränderungen des
s des Menschen ist gezeigt worden, dass diese F
an offener Luft einige Zeit sich selbst überlas
thaltig werde, um den angesäuerten Jodkaliumk
nblicklich auf das tiefste bläuen zu können, und d
ugung des salpetrigsauren Salzes zusammenfalle m
reten eines Pilzes, der sowohl HO_2 zu katalysir
die Nitrate in Nitrite überzuführen vermag, welche
kungen der besagte Pilz bei Anwesenheit kleiner Men
Blausäure nicht mehr hervorbringt. Hieraus ist ab
nen, dass es diese katalysirende Pflanze ist, welche
Harn enthaltene Nitrat zu Nitrit reducirt, und lässt
Thatsache begreifen, dass diese Flüssigkeit bei G
kleiner Mengen von Blausäure nicht nitrithaltig
lange man sie auch sich selbst überlassen mag. Ic
re solchen Harn schon seit sechs Monaten auf, ohne
elbe bis jetzt die geringste Veränderung erlitten
lich unserm Pilze wirken auch die Conferven auf d
enthaltene Nitrat ein, so dass derselbe frisch gel
den besagten Pflanzen nur wenige Stunden in Berü
tehen braucht, um den erwähnten Kleister angesä
en zu können, was bei Anwesenheit von nur wenig
e natürlich ebenfalls nicht mehr geschieht.

Von der gewöhnlichen Bierhefe ist bekannt, dass
serstoffsuperoxyd ziemlich lebhaft katalysirt,
samkeit durch die Blausäure stark gelähmt wir
uch zeigt nun, dass die Hefe gleich den Confer
Harnpilz auf die gelösten Nitrate reducirend
ss z. B. nitrathaltiges Brunnenwasser oder frischer
wenige Stunden lang mit Hefe in Berührung g
ichste Nitritreactionen hervorbringt, was durch d

wesenheit einer kleinen Mange von Blausäure gleichfalls verhindert wird.

Schwämme und Pilze überhaupt zerlegen nach meinen Beobachtungen HO_2 sehr lebhaft und alle die von mir bis jetzt untersuchten Pflanzen dieser Art verhielten sich zu den Nitraten wie Conferven, die Hefe u. s. w., was mehr als nur wahrscheinlich macht, dass alle Pflanzenmaterien, welche das Wasserstoffsuperoxyd zu katalysiren vermögen, auch die salpetersauren in salpetrigsaure Salze umwandeln können.

Unter den thierischen Gebilden zeichnen sich bekanntlich die Blutkörperchen ganz besonders durch das Vermögen aus, HO_2 in Sauerstoff und Wasser umzusetzen, und sie sind es auch wieder, welche auf die Nitrite reducirend einwirken, diess aber bei Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure ebenfalls nicht mehr thun. Mit anderen thierischen, das besagte Superoxyd zerlegenden Materien habe ich noch keine Versuche angestellt, es ist aber kaum daran zu zweifeln, dass sie ähnlich den Blutkörperchen u. s. w. sich verhalten werden.

Wie weiter oben im Vorbeigehen bemerkt wurde, üben die Conferven auch auf die gelösten Nitrite einen reducirenden Einfluss aus, wie daraus hervorgeht, dass nitrathaltiges Wasser, durch die Einwirkung der genannten Pflanzen erst nitrithaltig geworden, bei längerer Berührung mit denselben aufhört, den angesäuerten Jodkaliumkleister zu bläuen, welche Thatsache nur durch die Annahme einer gänzlichen Zerstörung des anfänglich entstandenen Nitrits sich erklären lässt. Und wie die Conferven verhalten sich auch die Hefe, der Harnpilz, die Blutkörperchen u. s. w., woher gelegentlich bemerkt es kommt, dass Harn, der so nitrithaltig geworden, um den angesäuerten Jodkaliumkleister bis zur Undurch- [illegible] zu bläuen, nach einiger Zeit diese Reaction [illegible]vorbringt.

[illegible] die Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure [illegible]ung der Nitrate in Nitrite hemmt, so verhindert [illegible]äure auch die Zerstörung der letzteren Salze, [illegible]us abnehmen kann, dass Conferven, Hefe, Blut- [illegible]s. w. auch noch so lange mit Blausäure- und [illegible] Wasser in Berührung gelassen, demselben die

Fähigkeit nicl
zu bläuen.

Einige de
schliesslich n
sagen, gemäs
auch noch so
säuerten Jodk
hat namentlicl
Untersuchung
funden, dass
zeigen. Woh
petrigsauren
können, so bir
Wassern vork
gebildet werd
oder kleinere
und wohl bek
durch welche
Organismen e
Gebilde ange
haltiges Wass
so muss dass
maassen eine
Conferven u. s
lässt. Die Ri
weise der Nit
dem Vorkom
Schluss sich
dieser oder j
habe, und d
der Vermuthu
skopische Or
haltiges aber
frischen und
sammengerüh
Die durchgela
Weise das W
mehrtägigem

lichst zu bläuen. Hieraus erhellt, dass das filtrirte Wasser immer noch eine die Nitrate reducirende Materie enthalten habe, wie auch die oben erwähnten Thatsachen es wahrscheinlich machen, dass diese Materie die gleiche gewesen sei, welche dem Wasser eine katalysirende Wirksamkeit ertheilt, zu welcher Vermuthung man um so eher berechtigt sein dürfte, als das besagte Wasser durch kleine Mengen beigefügter Blausäure oder durch Aufkochen die Fähigkeit verliert, HO_2 zu katalysiren oder nitrithaltig zu werden.

Da in neuester Zeit die Aufmerksamkeit ganz besonders auf die Beschaffenheit des Trinkwassers grösserer Städte gelenkt worden, und man geneigt ist, dieselbe mit dem Gesundheitszustande der Menschen in Verbindung zu bringen, so dürften die in der voranstehenden Mittheilung beschriebenen Thatsachen wohl auch einige Beachtung verdienen. Ich enthalte mich geflissentlichst der Aeusserung irgend einer Meinung über den Einfluss, welchen Wasser von dieser oder jener Beschaffenheit auf die Gesundheit der davon geniessenden Personen ausüben möchte: es ist diess die Sache der Physiologen und Aerzte; doch aber dürfte anzunehmen sein, dass nitrat- oder nitrithaltiges Wasser als solches nicht nachtheilig auf die Gesundheit einwirke schon in Betracht der an und für sich kleinen Mengen dieser Salze, welche selbst in einem daran verhältnissmässig reichen Trinkwasser sich vorfinden. Sollte aber die Nitrithaltigkeit auf Organismen hinweisen, mit welchen solches Wasser in Berührung gekommen, und wäre es möglich oder sogar wahrscheinlich, dass dieselben, durch dieses Wasser in den Körper eingeführt, hier fermentartig wirken und eigenthümlich chemisch-physiologische Veränderungen in dem mit ihnen in Berührung kommenden organischen Material verursachen, so gewänne das Vorkommen von Nitriten allerdings eine nicht kleine mittelbare Bedeutung. Ein solches Vorkommen könnte möglicher Weise zur Entdeckung einer Krankheitsursache, nämlich zur Auffindung von Organismen führen, welche, wie die Krätzmilbe in der Haut, im Innern des Körpers abnorme Zustände herbeiführen. Bevor jedoch diese Verhältnisse durch zahlreiche und verlässliche Beobachtungen und Versuche zweifellos ermittelt

die darüber geäusserten Ansichten *nicht anders* und schwankend sein, wesshalb es *nöthig* ist, Gegenstände sich äusserst behutsam und umprechen.

---

ige chemische Eigenschaften der Pflanzensaamen.

ne Thatsachen haben für die Wissenschaft immer deutung, dass die Kenntniss derselben zum Vereler einzelner Erscheinungen führt, wesshalb stehenden Angaben die Beachtung der Pflanzenvohl verdienen dürften:

Pflanzensaamen enthalten in Wasser lösliche urch das Filtrum gehende) Materien von eiweissaffenheit, welche nach Art des Platins oder der n das Wasserstoffsuperoxyd in Sauerstoff und tzen*).

gleichen Materien vermögen die HO_2-haltige r zu bläuen, wie dies auch das fein zertheilte e Blutkörperchen thun.

ei gewöhnlicher Temperatur bereiteten wässe aller Pflanzensaamen nehmen ozonisirten Sauerdass derselbe darin noch einige Zeit im bewegde sich erhält, wesshalb die mit Ozon behandelten nglich die Guajaktinctur zu bläuen vermögen etc. besagten Materien kommt insgesammt das Verhon bei gewöhnlicher Temperatur den gelösten rstoff zu entziehen, um sie erst in Nitrite überbei längerer Einwirkung auch diese Salze (durch ziehung) zu zerstören.

nwesenheit kleiner Mengen von Blausäure hemmt t dieser Materien, das Wasserstoffsuperoxyd zu die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen und auf die Nitrate und Nitrite einzuwirken.

...n die Eigenschaft, ...ine ziem-

Materien verdanken die Pflanze ... nit Wasser verdünntem Wasser... eentwickelung zu verursachen.

6) Die Anwesenheit kleiner Mengen von Blausäure ii
:n Pflanzensaamen hemmt auch die Keimung derselben.

Was die unter 1 und 2 erwähnten Thatsachen betrifft
› beruhen sie nach meinem Dafürhalten auf Zustandsver
nderung, welche die Hälfte des im Wasserstoffsuperoxyd ent
ıaltenen Sauerstoffs unter dem Berührungseinflusse der be
agten Pflanzenmaterien erleidet. Nach meinen Erfahrunge
:ommt nämlich nur dem ozonisirten Sauerstoff (dem gebun
lenen sowohl als dem freien) die zweifache Eigenschaft zu
mit dem Wasserstoffsuperoxyd in gewöhnlichen Sauersto
und Wasser sich umzusetzen und die Guajaktinctur zu bläuer
HO_2 für sich allein bringt nicht die geringste Wirkung au
hrt man aber in ein Gemisc
.ltes (sauerstofffreies) Plati
Rede stehenden Saamenaus
ısen dasselbe sofort gebläu
ass unter dem Berührungs
der genannten organische
·orhandenen Sauerstoffs ein
) + Θ u. s. w.) Ozon gleich
er freie und gebundene ozo
und O sich umsetzt, so wir
: Materien, welche die HO_2
nmer auch das Wasserstof

se Zustandsveränderung de
ıur da statt, wo letzteres i
den ihm ähnlich wirkende
kommt; es wird aber de
rte Sauerstoff mit den ih
des noch vorhandenen HO
msetzen. Kommt ein neu
ung mit Platin oder den e
, so wird derselbe natürlic
s bei gehörig langer Einwi
es vorhandenen Wasserstof
ıs.

gemäss wird also in de

iden erwähnten Fälle der aus HO_2 stam
uerstoff zum Guajak treten, um damit d
Verbindung zu bilden, während derselbe
off in dem andern Falle mit einem Theil vo
d O sich umsetzt. Vom Platin ist bekan
reien unthätigen Sauerstoff chemisch er
her es kommt, dass derselbe unter dem Ei
es die Guajaktinctur zu bläuen und noch
irkungen hervorzubringen vermag, denen
er ozonisirte Sauerstoff verursachen kann.
n die Substanzen der Pflanzensaamen b
zu katalysiren und die HO_2-haltige Guajakt
mögen, so finden sich unter denselben wohl
hen ähnlich dem Platin das Vermögen zuko
ichen Sauerstoff eine ozonartige Wirksamke
Derartige Materien sind z. B. in den Saamen
spanica und *Cynara scolymus* enthalten, von w
tgenannte ganz besonders sich auszeichnet,
sich abnehmen lässt, dass derselbe mit der 6
ge Wasser in Berührung mit der atmosphärisch
engestossen, eine Flüssigkeit liefert, welche
e Guajaktinctur wie auch den angesäuerten Je
er sofort auf das tiefste zu bläuen vermag. Da
ösung oder den Kleister bläuende thätige Sau
ht in den besagten Saamen enthalten ist, sond
stammt, geht mit Sicherheit daraus hervor,
s der letzteren die erwähnte Bläuung nicht

Berührung mit der atmosphärischen Luft
erigen Auszüge der meisten von mir untersuc
en, obwohl sie alle HO_2 zu katalysiren und
Guajaktinctur zu bläuen vermögen, färben
ntweder gar nicht oder nur sehr schwach,
h in dieser Hinsicht wie die Blutkörperc
HO_2 lebhaft zerlegen und die HO_2-haltige Gua
läuen, ohne aber in Berührung mit atmo
rstoff die Bläuung der Guajaktinctur bew

· Respiration der Thiere ges
zteren Vorgange die Blutkörpe
fferregens spielen, so bei der K
darin enthaltenen das Wasse
ı und die HO_2-haltige Guajak
l wie schon durch kleine Me
ı Sauerstoff sich beziehende W
n gehemmt und dadurch der
rt wird, so verhindert auch di
· Pflanzensaamen. In welcher
s, welchen die besprochenen
östen Nitrate und Nitrite ausü
rmögen zusammenhänge, wei
gen: da jedoch die besagte Wi
ıerstoff (enthalten in NO_5 und
be durch das gleiche Agens (di
lches die besagten organische
Wasserstoffsuperoxyd oder di
der oben erwähnten Weise ein
ran zweifeln, dass alle diese au
uerstoff sich beziehenden Wirk
ng der chemischen Thätigkei
nn uns auch einstweilen noch
irkung hervorgebracht wird.

IV. Ueber das empfindlichste
stoffsuper

Wir kennen zwar bereits
peroxyd, deren Empfindlichk
e z. B. den jodkaliumhaltigen
t einer Eisenoxydulsalzlösung
asser noch ein Milliontel HO
st; man wird aber aus den
hen, dass es zu diesem Behufe
sen Empfindlichkeit diejenig
agens bei Weitem übertrifft.

Es ist schon anderwärts be

rigen Auszüge sämmtlicher Pflanzensamen die Eigenschaft haben, die HO_2-haltige Guajaktinctur zu bläuen, in welcher Beziehung derjenige der gekeimten Gerste sich ganz besonders auszeichnet, wesshalb die Guajaktinctur in Verbindung mit dem wässrigen in der Kälte bereiteten Malzauszug sich anwenden lässt, um in einer Flüssigkeit noch verschwindend kleine Mengen des genannten Superoxyds zu entdecken.

Tröpfelt man in einige Gramme Wasser, das ein Milliontel HO_2 enthält, so viel Guajaklösung, bis die Flüssigkeit milchig geworden, und fügt man nun derselben Malzauszug zu, so bläut sich das Gemisch ziemlich rasch auf das Augenfälligste; ja Wasser, welches nur ein Zehmilliontel HO_2 enthält, verursacht unter den erwähnten Umständen noch eine sichtliche Bläuung, woraus erhellt, dass es wenig andere Stoffe geben dürfte, von denen durch chemische Mittel noch so kleine Mengen nachgewiesen werden können. Leicht begreift sich daher, dass diese so ausserordentliche Empfindlichkeit des Reagens es möglich macht, die Bildung von HO_2 noch da zu erkennen, wo man dieselbe nicht vermuthen sollte.

Wasserfreier Weingeist scheint in der Dunkelheit gegen den gewöhnlichen Sauerstoff vollkommen gleichgültig sich zu verhalten, wie ich aus der Thatsache zu schliessen geneigt bin, dass solcher Alkohol, nachdem er sechs Monate lang im Dunkeln mit atmosphärischer Luft in Berührung gestanden, mittelst meines Reagens geprüft, auch keine Spur von HO_2 enthielt. Zwanzig Gramme dieses Weingeistes in einer halblitergrossen lufthaltigen Flasche in kräftigem Sonnenlichte etwa zehn Minuten lang lebhaft geschüttelt, erwiesen sich schon so HO_2-haltig, dass sie durch Guajaktinctur und Malzauszug deutlichst gebläut wurden, und kaum bedarf es der ausdrücklichen Bemerkung, dass diese Färbung um so tiefer ausfällt, je länger der Weingeist in der angegebenen Weise behandelt worden. Und ebenso versteht es sich von selbst, dass auch unter dem Einfluss des zerstreuten Lichts (obwohl langsamer) diese Bildung von Wasserstoffsuperoxyd stattfindet, woher es kommt, dass Weingeist (auch der wasserhaltige), in lufthaltigen Flaschen einige Zeit im Laboratorium u. s. w. aufbewahrt, durch unser Reagens gebläut wird. Aus

diesen Thatsachen darf daher mit Siche
den, dass jeder Weingeist, welcher auch
nur kurze Zeit mit atmosphärischer L
standen, nicht mehr ganz rein und je
oder weniger HO_2-haltig sei.

Wie nach meinen früheren Ang
stark verdünnte Wasserstoffsuperoxyd
centrirt und theilweise unzersetzt überd
so auch der HO_2-haltige Weingeist.
streuten Lichte durch längere Berühr
scher Luft so HO_2-haltig geworden war
die Guajaktinctur und den Malzauszug,
viel weniger empfindliche Reagens de
wurde, unterwarf ich der Destillation
zehnttheile überziehend. Das Destillat
lich, obwohl schwächer als der nicht
während das rückständige Zehntel dies
hervorbrachte und durch SO_3-haltige Ch
lich tief lasurblau gefärbt wurde, was
bewirkte Concentration des im Weing
ausser Zweifel stellt.

Da den gemachten Angaben gemä
ein eben so bequemes als empfindlich
Folge der Einwirkung des atmosphäri
den Alkohol u. s. w. entstandene Wasse
zuweisen, so muss selbstverständlich
taugliche Harzlösung mit Weingeist
völlig frei von HO_2 ist. Um sich von di
zeugen, löse man etwa ein Hundertel G
fenden Weingeist und füge der Tinctur
Malzauszug bei, welcher bei völliger
die Harzlösung ungebläut lassen muss.
teter Luft in Berührung stehende Wei
allein, noch rascher aber bei seiner
erzeugt, so erhellt hieraus die Nothwe

*) In einer meiner früheren Mittheilungen
Anwesenheit von Harzen, Camphenölen, Ka
geiste die Bildung des Wasserstoffsuperoxyd

tinctur im Dunkeln aufzubewahren, wenn sie als zuverlässiges Reagens auf HO_2 dienen soll, und räthlich ist, dieselbe vor ihrer Anwendung immer mit Malzauszug auf eine mögliche Verunreinigung mit diesem Superoxyde zu prüfen. Natürlich lässt sich mit Hülfe des in Rede stehenden Reagens zeigen, dass, wie der Weingeist, so auch der Methylalkohol, der gewöhnliche Aether, das Aceton und noch andere organische Flüssigkeiten mit beleuchtetem Sauerstoff HO_2 erzeugen, und ich will nicht unerwähnt lassen, dass die beiden erstgenannten Substanzen diess noch viel schneller thun als der Weingeist.

Es ist von mir zu seiner Zeit gezeigt worden, dass manche Metalle, gleichzeitig mit Wasser und atmosphärischer Luft in Berührung gesetzt, sofort die Bildung von HO_2 veranlassen und in dieser Hinsicht namentlich das Zink sich auszeichne. Wie empfindlich nun unser Reagens auf das in dieser Weise enstandene Superoxyd ist, mögen nachstehende Angaben zeigen.

Bespritzt man auf einen Trichter gebrachte amalgamirte Zinkspähne mit destillirtem Wasser, so wird die ablaufende Flüssigkeit schon so viel HO_2 enthalten, dass sie beim Zufügen von Guajaktinctur und Malzauszug sich deutlichst bläut, und eine gleich reagirende Flüssigkeit wird enthalten, wenn man die besagten Spähne nur einen Augenblick mit Luft und Wasser zusammenschüttelt, wobei man selbst siedendheisses anwenden kann. Um mit Hülfe unseres Reagens in einfachster Weise die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds zu zeigen, welche bei der in feuchter Luft erfolgenden Oxydation mancher Metalle stattfindet, beobachte man folgendes Verfahren. Man umwickelt ein amalgamirtes und mit Wasser befeuchtetes Zink- oder Kadmiumstäbchen mit guajakhaltigem und Malzauszug benetztem Papierstreifen, unter welchen Umständen da, wo Metall und Papier sich innig berühren, an letzterem sofort ein blauer Flecken entsteht. Man erhält zwar diese Reaction auch mit den nicht amalgamirten Metallen von vollkommen reiner Oberfläche, da aber auf derselben bald eine, wenn auch nur äusserst dünne Oxydhülle sich bildet, so hören sie bald auf wirksam zu sein, während das

malgamirte Zink u. s. w. länger rein glänzend b
esshalb am geeignetsten ist, die Bildung von HO
nlassen.

Wie sich mit dem fraglichen Reagens winzige
on HO_2 im Wasser entdecken lassen, so auch äuss
fengen dampfförmigen Wasserstoffsuperoxyds. Ei
altiger und mit Malzauszug benetzter Papierstreife
efässe aufgehangen, dessen Boden mit tausend
ünntem Wasserstoffsuperoxyd bedeckt ist, färbt si
öhnlicher Temperatur in wenigen Minuten deutl
elche Färbung natürlich von nichts anderem als
Dampf herrühren kann. Dass aus siedendem stark
em Wasserstoffsuperoxyd neben den Wasserdäm
iniges HO_2 dampfförmig weggeht, lässt sich auf
Veise zeigen, und ebenso, dass der Raum einer l
lasche, deren Boden mit angefeuchteten amalgam
pähnen bedeckt ist, nach nicht sehr langer Zeit
en von HO_2-Dampf enthält. Stellt man den V
5—30° an, so wird ein guajakhaltiger und mit M
enetzter Papierstreifen schon nach 12—15 Min
ichst gebläut sein. Zum Gelingen dieses Versuche
urchaus nothwendig, dass die Metallspähne auc
chwächsten Anflug einer Oxydhülle zeigen. Ist d
varmen Stelle stehende Versuchsgefäss etwas hoch
chlossen, so dass die höheren Wandungen des
Vasser sich beschlagen, so kann mit Hülfe unser
ie HO_2-Haltigkeit dieses aus Dampf entstanden
eicht so nachgewiesen werden, dass man letzteres
Stück Filtrirpapier aufsaugen lässt und mit einig
uajaktinctur und Malzauszugs übergiesst.

Schliesslich muss ich noch daran erinnern, da
Blutkörperchen die HO_2-haltige Guajaktinctur zu b
nögen; nach meinen Beobachtungen bringen sie je
Virkung merklich langsamer als der Malzausz
vesshalb allein schon der letztere den Vorzug vo
örperchen verdient. Hierzu kommt aber noch
Färbung des besagten Auszugs, welche eine dadu
achte Bläuung der Gujaktinctur noch sicher erk

die durch die tiefere Färbung der Blutkörperchen entweder undeutlich gemacht oder gänzlich verhüllt würde. Man kann deshalb mit Hülfe des Malzauszugs noch viel kleinere Mengen von HO_2 in einer Flüssigkeit und namentlich im Weingeiste nachweisen, als diejenigen sind, welche sich mittelst der Blutkörperchen erkennen lassen.

V. Ueber das Verhalten des Malzauszugs und der Blutkörperchen zu dem in den Camphenen, fetten Oelen u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoff.

Nach meinen Versuchen vermögen bekanntlich die bezeichneten Materien unter dem Einflusse des Lichts mit merklichen Mengen Sauerstoff so sich zu beladen, dass derselbe auf eine Reihe anderer Körper überführbar ist, in welcher Hinsicht das Terpentin- und Wachholderbeeröl ganz besonders sich auszeichnen. Wie ich zu seiner Zeit gezeigt habe, ist dieser bewegliche Sauerstoff nicht an Wasser, sondern an das Terpentinöl u. s. w. gebunden.

Von den Blutkörperchen haben meine Versuche dargethan, dass sie den in Rede stehenden Sauerstoff bestimmen zum Guajak zu treten, wie daraus erhellt, dass die geistige Lösung dieses Harzes mit einer sauerstoffhaltigen Materie der bezeichneten Art vermischt, beim Zufügen von Blutkörperchen sofort sich bläut, ein Verhalten, übereinstimmend mit demjenigen, welches die gleichen Körperchen zum beweglichen Sauerstoff des Wasserstoffsuperoxyds zeigen. Es stand deshalb zu vermuthen, dass auch der Malzauszug die gleiche Wirksamkeit äussern werde, und in wie weit dies der Fall ist, wird man aus den nachstehenden Angaben entnehmen können.

Lässt man einige Tropfen Terpentinöl, das unter dem Einflusse des Lichts längere Zeit in Berührung mit atmosphärischer Luft gestanden, in etwa 4 bis 5 Grm. Guajaktinctur (1 p.C. Harz enthaltend) fallen, so bläut sich beim Zufügen von Malzauszug das Gemisch ziemlich rasch und tief, obwohl nicht so tief wie bei Anwendung von Blutkörperchen, und in ganz ähnlicher Weise verhalten sich auch die übrigen

beweglichem Sauerstoff beladenen Ca
Wachholderöl. Gemäss einer im vor
ffentlichten Arbeit lässt sich von dem u
esellschafteten Sauerstoff nur die Hä
sser überführen, um damit HO_2 zu bil
e zeigt, dass die beiden Sauerstoffhäl
Zuständen sich befinden. Zu der g
t nun auch das gleichgültige Verhalte
lem in den Camphenen enthaltenen b
e, welcher sich nicht auf das Wasse
pentinöl, welches 4 p.C. beweglichen
de so lange mit SO_3-haltigem Wasser
erem keine Spur von HO_2 mehr sich e
ches Oel somit noch mit 2 p.C. bewe
den war, der meinen früheren Mit
t auf die Basis der Eisenoxydulsalz
re u. s. w. wie auch unter dem Einflu
sofort auf das gelöste Guajak sich üb
r Tropfen dieses Oels mit einigen Gran
nischt, bleiben beim Zufügen von Ma
rbt, während dagegen die Blutkörperc
te Bläuung verursachen.

Aus den angegebenen Thatsachen
nur derjenige Theil des in dem Terpe
enen beweglichen Sauerstoffs, welche
sser übertragbar ist, von dem Malzaus
dem Guajak bestimmt wird, während
perchen die Ueberführung der beide
das Harz zu bewirken vermögen, woh
die mit O-haltigem Terpentinöl vermi
ch die Blutkörperchen tiefer als dur
läut wird. In der oben angeführten
unter dem Einflusse des Lichts au
erstoff aufnehmen, welcher auf ande
und mit Beihülfe der Blutkörperchen
sich übertragen lasse, wesshalb ic
ung dieses Harzes in Verbindung mit
chen als höchst empfindliches Reage

VI. Ueber das Verhalten der
Saue

Auf eine Anzahl von Tha
chon vor Jahren die Ansicl
ass der gewöhnliche Sauers
'erbindung unfähig sei und d
ustandsveränderung (Activi
ehen müsse. Dem Anschei
iele unorganische und orga
'öhnlicher Temperatur, in
ldehyde sich befinden, welch
tmosphärischer Luft leicht :
erade diese merkwürdige (
anz besonders dazu geeigne
ehende Thätigwerden (Ozonis
offs experimentell nachzuwe
elbst wieder der Valerylwass
gte Vorgang am augenfälli
lein Freund, Herr Städeler,
yd in reinem Zustande zur V
ie Menge hiervon nicht gross
ommen hin, die in nachstehe
uf das sicherste festzustellen.

Bekanntlich wirkt der g
'öhnlicher Temperatur) nicht
isung, das Guajak, Jodkali
chwefelsaure Manganoxydul (
igo zerstört, das Harz bläut,
cheidet, das Thalliumoxydul
asis des Sulfats in Mangan
ie mit den genannten Subst
'irkung des Ozons ausgesetzt
efärbt werden und daher al
nätigen Sauerstoff dienen kö

Solche Streifen, in eine
'läschchen von etwa 25 C.C.
inen oder zwei Tropfen d

elheit so gut als unverändert,
sonst gleich, verhält sich die
nenlichte. Ist dasselbe sehr
uajak- und stärkehaltige Jod-
bläuen, bald die tiefste Fär-
falls feuchte und mässig stark
gen Minuten gebleicht und in
- und Manganpapier deutlichst
hig ist, zu bemerken, dass mit
ie Bildung von Baldriansäure
lie Röthung des feuchten Lak-

ldehyd in der Dunkelheit auf
toff oder atmosphärischer Luft
es doch die Guajaktinctur und
ngefärbt, findet aber das Schüt-
chte statt, so erlangt dasselbe
genannten Reagentien augen-
gkeit tief zu bläuen, was be-
Aldehyd thätigen und noch
ält. Nach kurzem Stehen in
die Flüssigkeit diese oxydiren-
ervor, zum Beweise, dass der
Verbindung eingegangen, d. h.
gedient hat, wie in der That
agirt.
ellt, dass unter dem gleich-
ds und des Sonnenlichts der
in den thätigen Zustand ver-
ht nur auf das Valeral, sondern
largebotene Materien wie der
Und da das unter Lichteinfluss
eschüttelte flüssige Aldehyd an-
es Ozons auf das Guajak u. s. w.
aus abnehmen, dass der Sauer-
icht sofort mit dem Valeral zu
sondern anfänglich mit dem-
sellschaftet, um jedoch bald,

auch bei Abwesenheit von Licht, in einen festen g
Zustand zu treten, d. h. mit dem Aldehyd die Val
zu bilden.

Wiederholt habe ich die Ansicht ausgesprochen
wo nicht alle, doch sehr viele chemische Verbind
namentlich aber diejenigen, welche der Sauerstoff m
übrigen Elementen eingeht, nicht urplötzlich zu Stande
men, sondern dieselben, wie einen Anfang und ein Ende
auch eine Mitte haben, so dass die vollendete Bildung e
zusammengesetzten Materie gleichsam nur die Schluss
eines aus mehreren Acten bestehenden chemischen Dra
sei. Beim Zusammentreffen des gewöhnlichen besonn
Sauerstoffs mit dem Valerylaldehyd findet erst die Activir
dieses Elements statt, dann die lockere Vergesellschaft
des veränderten Sauerstoffs mit dem Aldehyd und schlie
lich die Umsetzung dieser beiden Materien in Baldriansäu
während die gewöhnliche Vorstellung den Sauerstoff und
Aldehyd so zu sagen Knall und Fall miteinander zu
genannten Säure sich verbinden lässt, ohne irgend we
Zwischenvorgänge anzunehmen. Dass man bisher die le
ren nicht beachtet hat, rührt hauptsächlich von der in v
Fällen so rasch stattfindenden Aufeinanderfolge der vers
denen Vorgänge her, welche bei chemischen Verbindu
Platz greifen, so dass nichts zwischen Anfang und Ende
selben zu liegen scheint. Niemand wird aber in Al
stellen wollen, dass die Kenntniss der angedeuteten Vorg
zum Ganzen der Wissenschaft eben so gut gehöre, als
jenige der Endergebnisse, welche letzteren freilich ung
leichter als die ersteren sich ermitteln lassen.

In einer schon vor Jahren von mir über das Bitte
delöl veröffentlichten Arbeit ist gezeigt worden, dass d
wöhnliche Sauerstoff, bevor er dasselbe zu Benzoësäure
dirt, unter dem Einflusse des Sonnenlichts in den tha
Zustand trete, wie aus der Thatsache erhellt, dass da
sagte Oel nur kurze Zeit mit besonnter Luft geschüttel
Guajaktinctur und den Jodkaliumkleister zu bläuen wie
noch anderweitige Oxydationswirkungen hervorzubringe
mag, gleich denen, welche das Ozon verursacht. Und

Anzahl von Pflanzensaamen einige Versuche über das Verhalten derselben zum ozonisirten Sauerstoff anzustellen, deren Ergebnisse einiges Interesse darbieten und bei welchem Anlass ich bemerken will, dass die besagten Auszüge aus den zerstampften Saamen bei gewöhnlicher Temperatur bereitet werden, wozu sich wieder am besten die Cerealien und vor allen die gekeimte Gerste (geschrotetes Malz) eignen.

Was den bei meinen Versuchen angewendeten thätigen Sauerstoff betrifft, so wurde mit Hülfe des Phosphor in bekannter Weise die atmosphärische Luft einer 6 Liter grossen Flasche so stark ozonisirt, dass ein in dieselbe eingeführter Streifen feuchten Jodkaliumstärkepapiers augenblicklich schwarzblau wurde oder ein mit Thalliumoxydullösung getränkter Papierstreifen in wenigen Secunden sich deutlich bräunte, wobei es sich von selbst versteht, dass die so ozonisirte Luft gewaschen war, bevor man sie mit den wässerigen Saamenauszügen in Berührung setzte.

20—30 Grm. etwas concentrirten Malzauszugs nur wenige
der ozonisirten Luft zusammengeschüttelt
gkeit, welche für sich allein die Guajak-
nfälligst bläut, in welcher Weise sich auch
er Saamen verhalten, was beweist, dass sie
f enthalten. Da bei gewöhnlicher Tempe-
gkeiten die Harzlösung selbst nach mehr-
noch deutlich, obgleich schwächer als an-
so erhellt auch hieraus wieder, dass der
off als solcher eine merklich lange Zeit mit
ien vergesellschaftet sein kann, eine That-
einem Ermessen nicht ohne physiologische
aum bedarf es noch der ausdrücklichen Be-
e besprochenen Auszüge ihr Vermögen, die
läuen, allmählich von selbst verlieren, wie
mit allen im flüssigen Zustande befindlichen
ien der Fall ist, welche ozonisirten Sauer-
d eben so versteht es sich von selbst, dass
nzen, wie z. B. die Gerbsäuren u. s. w. die
ugenblicklich hervorbringen. Schliesslich
, dass die wässerigen Lösungen des Ei-

weisses, Caseïns und Leims beim Schütteln mit ozonisirter Luft ebenfalls thätigen Sauerstoff aufnehmen, welcher jedoch nur unter der Mitwirkung des gewöhnlichen Malzauszugs auf die Guajaktinctur sich überführen lässt, wie aus der unter diesen Umständen eintretenden Bläuung dieser Harzlösung erhellt.

VII. Ueber die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers.

Vor vielen Jahren schon ermittelte ich die Thatsache, dass bei der langsamen Verbrennung des Aethers eine Materie zum Vorschein kommt, welche den Jodkaliumkleister augenblicklich auf das Tiefste zu bläuen und noch anderweitige Oxydationswirkungen hervorzubringen vermag, gleich denen, welche der thätige Sauerstoff verursacht, weshalb ich glaubte hieraus schliessen zu dürfen, dass, wie bei der langsamen Verbrennung des Phosphors, so auch bei derjenigen des Aethers Ozon auftrete. Später fand ich, dass die letztere der langsamen Verbrennung des Phosphors auch darin gleiche, dass dabei Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Nachstehende Angaben über die Ergebnisse einiger neueren Versuche werden meine früheren, den gleichen Gegenstand betreffenden Mittheilungen in etwas vervollständigen.

Lässt man einige Tropfen reinen Aethers in einen halblitergrossen Kolben fallen und führt man nach deren Verdampfung eine mässig stark erhitzte Spirale von etwas dickem Platindraht in das Gefäss ein, um dadurch die langsame Verbrennung des Aetherdampfes anzufachen, so wird schon nach wenigen Secunden so viel einer ozonhaltigen Materie und von Wasserstoffsuperoxyd sich gebildet haben, dass beide mit Hülfe geeigneter Reagentien augenfälligst sich nachweisen lassen. Zu diesem Behufe hat man nach erfolgter Verbrennung des Aethers den Inhalt des Kolbens mit einigen Grammen Wasser zu schütteln und die erhaltene Flüssigkeit zu halbiren. Fügt man zu der einen Hälfte Jodkaliumkleister, so wird derselbe sofort auf das Tiefste gebläut, welche Reaction durch die ozonhaltige Materie und nicht durch das vorhandene Wasserstoffsuperoxyd verursacht wird.

das bekanntlich in sehr verdünntem Zustande für s
diese Bläuung entweder gar nicht oder nur höchs
hervorbringt. Weiter unten werden noch einige anc
sachen angeführt werden, welche nach meinem D
das Vorhandensein ozonisirten Sauerstoffs ausse
stellen. Schüttelt man die andere Hälfte der Versu
keit mit dem gleichen Volumen reinen Aethers u
Tropfen SO_3-haltiger verdünnter Chromsäurelösun
men, so erscheint der obenauf schwimmende Aet
blau, was die Anwesenheit von HO_2 in der besagte
keit auf das Zweifelloseste beurkundet.

Da nach meinen Erfahrungen das Cyanin ei
ons auf den freien und gebunde
st, durch welchen dieser me
ch rasch entbläut wird, währe
erstoffsuperoxyd gleichgültig sic
alkoholische Lösung des Cya
heit des Ozons in dem Wasse
m ich das Erzeugniss der langs
rs hatte reichlich aufnehmen las
ntsteht bei dieser Verbrennun
gsäure, weshalb die Versuchs
merklich stark röthet, und da
freien Säuren die Cyaninlösung
die besagte Flüssigkeit mittel
che ihr Verhalten zum Farbsto
r vollkommenen Neutralität l
as Vermögen, für sich allein ei
aninlösung zu entbläuen und d
zu bilden, welche durch ozongie
Pyrogallussäure u. s. w.) wieder
ess und auch anderweitig gan
durch Ozon entbläute Cyanin.
hnt bleiben, dass die voransteh
isch bereiteten Versuchsflüssigke
ur wenige Stunden alt geworde
ein weder die Cyaninlösung zu
nkleister zu bläuen. Sie brin

unter der Mitwirkung kleiner
vitriollösung beide Reactionen h
Beihülfe der Blutkörperchen od
jaktinctur bläut, Wirkungen, v
suchsflüssigkeit noch vorhanden
rühren. Aus den erwähnten
Gewissheit hervorzugehen, dass
nung des Aethers ausser Ameise
und Wasserstoffsuperoxyd auch
haltige Materie gebildet wurde
dass die frische Versuchsflüssig
Ozongehalt beinahe augenblickli
jenigen an HO_2, wie sich dies a
über die verhältnissmässig gros
Wasser stark verdünnten Super

Ehe ich meine Vermuthu
erwähnten Verschwindens des O
Orte sein, an meine früheren Mit
welchen beim Zusammentreffen
ozonisirtem Sauerstoff eine ozon
jenigen ganz ähnlich, welche bei
des Aethers zum Vorschein kom
stark ozonisirter Luft so viel ölt
in das Versuchsgefäss eingeführ
kaliumstärkepapiers nicht mehr
der so charakteristische Ozonger
und an dessen Stelle ein widr
ähnlich demjenigen, welcher bei
des Aethers auftritt. Gleichzeit
einem bläulich weissen Qualm,
Wasser ziemlich rasch aufgenom
nen Versuchen das ozonhaltige G
den besagten Qualm von 50 G
wurde eine Flüssigkeit erhalten,
mindesten sauer reagirte, einen
schmack hatte, den Jodkalium
bläute und was ich ganz beson
verhältnissmässig grosse Menge

damit eine Flüssigkeit bildend, welche durch ozongierige Materien wieder gebläut wurde und auch in jeder andern Beziehung ganz so sich verhielt, wie die durch freies Ozon, Bleisuperoxyd u. s. w. entfärbte Cyaninlösung. Und ich füge noch bei, dass die in Rede stehende Flüssigkeit dem ozonhaltigen Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers auch noch darin gleicht, dass sie ihre oxydirende Wirksamkeit bei gewöhnlicher Temperatur allmählich und in der Siedhitze beinahe augenblicklich verliert.

Wenn es nun die angeführten Thatsachen wahrscheinlich machen, dass beim Zusammentreffen des ozonisirten Sauerstoffs mit dem Elayl dieselbe Materie entsteht, welche bei der langsamen Verbrennung des Aethers erzeugt wird, so fragt es sich, mit welcher Substanz darin der thätige Sauerstoff vergesellschaftet sei. Für die Beantwortung dieser Frage scheint die von mir schon vor Jahren ermittelte Thatsache einen Anhaltspunkt zu gewähren, dass sowohl das Wasser, welches die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers aufgenommen, als auch dasjenige, welches die aus Aethylen und Ozon gebildete Materie enthält, im frisch bereiteten Zustande mit Jodkalium Aethylenjodür ($C_4H_4J_2$) unter Ausscheidung von einigem Jod erzeugt, welche Thatsache der Vermuthung Raum giebt, dass die beiden fraglichen ozonhaltigen Materien aus ölbildendem Gas und ozonisirtem Sauerstoff zusammengesetzt seien. Die Annahme von Verbindungen, in welchen leicht oxydirbare Materien mit thätigem Sauerstoff als solchem (auf einige Zeit wenigstens) vergesellschaftet sind, kann nicht mehr auffallen, seit wir eine Anzahl derartiger Verbindungen kennen, wie z. B. diejenigen des Guajaks, des Cyanins, mehrere Aldehyde und viele in verschiedenen Pflanzen (z. B. in den Blättern u. s. w. von *Leontodon taraxacum*, *Lactuca* etc.) enthaltenen Materien mit solchem Sauerstoff. Ebenso ist von den Camphenen, vielen anderen ätherischen und fetten Oelen bekannt, dass sie mit Sauerstoff verbunden sein können, welcher in einem noch übertragbaren Zustande sich befindet.

Da man den Aether seinen Elementen nach auch als $C_4H_4 + HO$ betrachten könnte, so lässt es sich wohl denken,

dass unter dem Einflusse der Wärme der gew
stoff bestimmt würde, zum Theil auf C_4H_4 sich
Aethylenozonid zu bilden, zum Theil auf H
stoffsuperoxyd zu erzeugen, wie ja auch bei
Oxydation des Phosphors, vieler Metalle u
Materien der vorhandene gewöhnliche Saue
erregt wird und zwischen diesen oxydirbaren
dem Wasser sich theilt.

So weit meine bisherigen Erfahrungen g
kein organisches Ozonid, welches im gelöste
gewöhnlicher Temperatur längere Zeit unve
Das ozonisirte Guajak und Cyanin z. B. fang
nach ihrer Bildung an, sich chemisch zu verä
alles Uebrige sonst gleich, im Lichte rascher
kelheit, wobei der ursprünglich in der Verbind
thätige Sauerstoff verschwindet. Schon läng
dass die durch oxydirende Agentien gebläut
von selbst sich entfärbt, nach meinen Beobacht
schneller im Sonnenlicht als in der Dunkelhe
holter Färbung und Entfärbung der gleich
verliert dieselbe die Fähigkeit, durch thätigen
bläuen zu lassen, was beweist, dass dadurch
Bestand des Harzes verändert wird, indem de
anfänglich nur locker vergesellschaftete Sau
Verbindungen eingeht, d. h. wirkliche Oxyda
hervorbringt. In ähnlicher Weise verhält sich
Ozon entbläute Cyaninlösung, aus welcher
Farbstoff durch ozongierige Substanzen noch u
abtrennen lässt, die aber bald diese Eigensch
zwar im Sonnenlicht ebenfalls rascher als in
So umgeändert lässt sich durch kein Mittel m
der Lösung abscheiden, wie dieselbe auch ke
wirkung mehr hervorzubringen vermag, zu
beides, Farbstoff und übertragbarer Sauerstoff
sind. Hieraus erhellt somit, dass das ozon
und Cyanin sehr unbeständige Verbindungen
mittelbar nach ihrer Bildung, je nach Tempe
stärke rascher oder langsamer, in anderartig

umsetzen. Was nun die wässrige Lösung der bei der langsamen Verbrennung des Aethers oder beim Zusammentreffen des ozonisirten Sauerstoffs mit dem ölbildenden Gas betrifft, so zeigt sie eine Veränderlichkeit, völlig ähnlich dem gelösten ozonisirten Guajak oder Cyanin. Es ist bereits angegeben, dass die wässrige Lösung des Erzeugnisses der Einwirkung des Ozons auf C_4H_4 anfänglich keine Spur von Säure enthält; lässt man aber diese von der Luft völlig abgeschlossene Flüssigkeit sich selbst über, so zeigt sie bald eine saure Reaction, die ihr Maximum erreicht hat, sobald sie keinen thätigen Sauerstoff mehr enthält, d. h. aufhört, den Jodkaliumkleister zu bläuen.

Was die Natur dieser Säure betrifft, so ist aller Grund zu der Annahme vorhanden, dass sie Ameisensäure sei. Wurde eine grössere Menge der besagten schwach sauer gewordenen Flüssigkeit erst mit Natron neutralisirt und dann bis auf einen kleinen Rest eingedampft, so schied letzterer beim Erwärmen mit einiger Silberlösung metallisches Silber aus, wie auch der gleiche Rückstand, mit einiger Schwefelsäure zusammengebracht und erwärmt, eine saure Materie entband, welche die so charakteristischen Eigenschaften der Ameisensäure zeigte. Liess ich das sauer reagirende und durch Natron neutralisirte Wasser, welches die Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers aufgenommen hatte und den Jodkaliumkleister für sich allein noch tief zu bläuen vermochte, unter völligem Ausschlusse der atmosphärischen Luft so lange sich selbst über, bis es die letzterwähnte Reaction nicht mehr hervorbringen konnte, so vermochte es wieder das Lakmuspapier deutlich zu röthen, zum Beweise, dass sich unter diesen Umständen eine Säure gebildet. Da schon bei der langsamen Verbrennung des Aethers einige Ameisen- und Essigsäure sich erzeugt, so lässt sich in dem vorliegenden Falle nicht so leicht wie in dem vorigen entscheiden, welcher von beiden Säuren das Wiedersauerwerden der in Rede stehenden Flüssigkeit zuzuschreiben sei. Da sich aber kaum daran zweifeln lässt, das im erstern Falle das Auftreten von Ameisensäure eine Folge der freiwilligen Umsetzung des Aethylenozonids sei und nach obigen Angaben

dieses Ozonid au
thers entstehe, so w
uch die im zweite
ei. So lange wir
m der ozonisirte S
tritt, welches au
rossen Veränderlic
zu ermitteln sein
muthungsweise sa
ure aus der Umse
ds hervorgehen kö
theit der chemische
brennung des Aeth
artigen dabei zum
n welchen die eine
n verändert, schein
Vorgangs mit allen
der schwierigsten A
zu lösen hat. Um
daher jede Thatsach
genstand sich beziehe
weshalb ich schliess
nachen will, welche so
es Aethers als auch b
dem Aethylen zum Vo
nische Natur wir bis jet
ien. Es ist diejenige M
ihm stechend riecht un
Thränenerguss reizt. M
er eigenthümlichen Säure
geschrieben, aber Alles
angegeben haben, ist un
cht zu sagen, was die fr
achstehenden Angaben d

en Erzeugnissen der la
iden und so lange sic
in den Jodkaliumkleist

langsamen Verbren

mehr zu bläuen vermochte, wu

oe
ra
n (
ze
on
ni
an
ve
it
e
ei
ht
äl
e
u

ta
er
h
Ve
nt
er
n
ar
er
mi
n
di
G

d
me
ut
e
ch
Es
ri

Wasserstoffsuperoxyds und eines Eisenoxydulsalzes auf das Aethylen Ameisensäure gebildet werde. Die Menge der unter diesen Umständen gebildeten Säure ist im Verhältniss zu dem dabei verbrauchten HO_2 allerdings eine sehr kleine, wie dies aber deshalb nicht anders sein kann, weil der Luftigkeit von C_4H_4 halber gleichzeitig davon verhältnissmässig nur sehr wenig in Berührung mit dem flüssigen HO_2 und Eisensalze kommen kann und letzteres die Hälfte des Sauerstoffs aus dem Superoxyde gierigst aufnimmt, weshalb bei weitem der grösste Theil des verwendeten HO_2 zur Oxydation des Eisenoxyduls verbraucht wird.

X. Einige Angaben über das Wasserstoffsuperoxyd.

In einer meiner früheren Arbeiten über dieses Superoxyd ist bemerkt, dass dasselbe, stark mit Wasser verdünnt, durch Abdampfen bei der Siedhitze sich concentriren lasse, welches Verhalten es möglich macht, dasselbe in Wasser von so kleinem HO_2-Gehalt, dass er kaum noch durch die empfindlichsten Reagentien sich erkennen lässt, auch mittelst der minder empfindlichen nachzuweisen.

Bekanntlich findet die Bildung von HO_2 bei der langsamen Oxydation vieler Substanzen, namentlich der oxydirbaren Metalle, z. B. des Zinks, statt. Schüttelt man amalgamirte Spähne dieses Metalls nur wenige Augenblicke mit atmosphärischer Luft und Wasser zusammen, so enthält letzteres wohl schon HO_2, um unter Beihülfe einer Eisenoxydulsalzlösung den Jodkaliumkleister oder unter der Mitwirkung wässerigen Malzauszugs die Guajaktinctur deutlichst zu bläuen, ohne jedoch mit Chromsäure und Aether die bekannte HO_2-Reaction hervorbringen zu können. Wird aber solches Wasser auf einen kleinen Bruchtheil seines ursprünglichen Volumens abgedampft, so vermag es, mit einiger Chromsäurelösung und Aether zusammengeschüttelt, den letzteren augenfälligst zu bläuen und, etwas angesäuert mit einer Permanganatlösung, Bleisuperoxyd u. s. w., eine merklich lebhafte Entbindung von Sauerstoffgas zu veranlassen. Da die Säuren das Wasserstoffsuperoxyd etwas beständiger machen, so er-

lt man unter sonst gleichen Umständen ein
asser, wenn man letzteres vor dem Abd
t SO_3 ansäuert.

Wasser, welches mit langsam verbrenn
ige Zeit in Berührung gestanden, enth
sser PO_3, PO_5 und Spuren von NO_5 auch m
n HO_2, natürlich von letzterem um so meh
rührung mit dem Phosphor gedauert hat.
assers, welches mit Chromsäure und Ae
$)_2$-Reaction hervorbrachte, bis auf 50 Grm.
gedampft, färbte mit CrO_3 den Aether
urblau und verursachte mit Kalipermanga
tfärbung derselben eine lebhafte Entbind
ffgas.

Diese Thatsachen liefern einen weitere
$)_2$ keineswegs eine so leicht zersetzbare
e dieselbe gewöhnlich dargestellt wird, un
s dem letzterwähnten Versuche, dass v
sse Mengen phosphoriger Säuren mit wen
g bis zum Siedepunkt des Wasser erbit
ne dass die sonst doch so leicht oxydirbar
ndene Superoxyd zu reduciren vermöchte
he zeigt, dass HO_2 kein so allgemeine
ydirendes Agens ist, als man es irriger W
den chemischen Lehrbüchern zu schildern

XXIX.

Beiträge zur Kenntniss des Gua

Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Sitzungsber. d. Berl. Akad. Juli

Vor einiger Zeit habe ich über die Bildun
dem Aethylorthocarbonat und zumal aus
theilungen gemacht*). Ich hatte damal

*) Dies. Journ. 98, 86.

grössere Mengen der gedachten Base auf diesem Wege zu erhalten; bei einer Wiederholung der Versuche hat es sich indessen herausgestellt, dass man sich das Guanidin mit Leichtigkeit aus dem Chlorpikrin verschaffen kann, wenn man diesen Körper mit einer starken alkoholischen Ammoniaklösung in einem Autoclaven mehrere Stunden lang auf 100° erhitzt. Das erhaltene Salzgemenge wird mit absolutem Alkohol erschöpft, wobei der grösste Theil des gebildeten Salmiaks zurückbleibt. Wird die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand nochmals mit Alkohol behandelt, so bleibt noch etwas Salmiak zurück, und man hat bereits eine nahezu reine Auflösung von chlorwasserstoffsaurem Guanidin. Will man eine völlig reine Verbindung, so braucht man nur dasselbe Verfahren nochmals zu wiederholen. Es ist mir auf diese Weise gelungen, etwa 500 Grm. des reinen Salzes zu erhalten, welche mir erlaubt hat, eine grössere Reihe von Derivaten dieses merkwürdigen Körpers darzustellen.

Das Guanidin ist durch die Leichtigkeit ausgezeichnet, mit welcher es schönkrystallisirbare Salze erzeugt. Von diesen sollen hier nur einige erwähnt werden, welche für diese Base charakteristisch sind.

Zunächst verdient das in kaltem Wasser schwerlösliche *salpetersaure Guanidin* angeführt zu werden; es fällt als Krystallpulver, wenn concentrirte Lösungen von chlorwasserstoffsaurem Salze und Salpeter mit einander vermischt werden. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus siedendem Wasser werden grossblätterige Krystalle erhalten, welche ohne Zersetzung schmelzen. Die Analyse führte zu der Formel

$$CH_6N_4O_3 = CH_5N_3,HNO_3.$$

Versetzt man die Lösung des salpetersauren Guanidins mit Silbernitrat, so entsteht ein in Nadeln krystallisirendes Salz, eine Verbindung von *Guanidin mit salpetersaurem Silber*, in ihrer Zusammensetzung

$$CH_5N_3,AgNO_3$$

dem vorhergehenden Salze entsprechend.

Ganz besonders charakteristisch noch ist das *Golddoppelsalz des Guanidins*, welches in prachtvollen tiefgelben, oft mehr als 1 Cm. langen Nadeln ausschiesst, wenn man mässig con-

ı von chlorwasserstoffsaurem Gu
ıscht. Ich habe dieses Salz, welc

$CH_5N_3,HCl,AuCl_3$

largestellt, wenn es sich darum
ıgen von Guanidin in einer Flüs
ıen verdient bemerkt zu werden,
idingruppe angehörige oder nah
ınkrystallisirte Golddoppelsalze a
reatin z. B. bildet eine ebenfalls
Goldverbindung, welche indesse
entsprechende Guanidinsalz.

ın *), auf die ich hier nicht mehr
, hatten mich schon früher zu d
durch die Einwirkung beziehung
les Kohlenstofftetrachlorids auf
en Melanilin und Carbotriphenyl
line aufzufassen seien.

din $C\ H_5\ N_3$,

ilin $C\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3}{(C_6H_5)_2}N_3$,

triphenyltriamin $C\genfrac{}{}{0pt}{}{H_2}{(C_6H_5)_3}N_3$.

iner grösseren Menge von Guani
ıffassung eine directe Bethätig
r Base suchen zu müssen. Ei
henylgruppe in das Guanidinmol
ng des Anilinroths in Anilinblau
te ich gezeigt, dass das von d
Laire entdeckte Anilinblau nic
rtes Rosanilin; eine ganz analog
hatte ich bei der Einwirkung vo
ılten; endlich habe ich durch,
ersuche festgestellt, dass die
enden violetten Farbstoffe das m
enylirte Rosanilin darstellen. He
arauf hingewiesen, dass diese Ph

methode keineswegs ausschliesslich auf die Farbammoniake anwendbar ist, insofern sich, wie er gefunden hat, der Harnstoff ... Behandlung mit Anilin ohne Schwierig- ... Harnstoff verwandeln lässt.

...g daher nahe, das Anilin auf das Guani- ...sen.

...wasserstoffsaures Guanidin löst sich mit ...im gelindesten Erwärmen in Anilin auf. ...ösung zum Sieden, so entwickeln sich ...k. Lässt man, sobald die Ammoniak- ...ssen hat, erkalten, so erstarrt die Flüs- ...issen Krystallmasse, welcher Wasser ... Anilin entzieht. Wird der Rückstand ...gelöst, so scheiden sich beim Erkalten ...adeln eines indifferenten, weder in Säu- ...ichen Körpers aus.

...ser Verbindung führte genau zu der

$$...H_{13}N = C \begin{matrix} H_3 \\ (C_6H_5)_2 \end{matrix} N_3.$$

Zusammensetzung des Melanilins, von ...e Körper in seinem ganzen Verhalten ...nterscheidet.

...r eine unerwartete Isomerie statt.

...ung des Toluidins auf das salzsaure ... vollkommen ähnliche Erscheinungen. ...er Ammoniakentwicklung ein schön- ..., völlig indifferenter Stoff auf, dessen ...hrscheinlich mit derjenigen des Meto- ...ährend die Eigenschaften beider Körper ...nder abweichen.

...h, diese Isomerien angedeutet zu haben, ...h die mitgetheilten Beobachtungen weiter ..., schon jetzt irgend welche Betrachtun- ...dieser Isomerie anzustellen.

... beschriebenen Ergebnisse mussten für ...weifel über die Identität der durch die ...lins auf den Harnstoff entstehenden diphe-

Niobit schliesst sich sehr leicht auf, muss aber mit Salz
ure behandelt werden wegen der basischen Eisensulfat
d doch bleibt etwas Niobsäure ungelöst. Beim Koche
llt die Niobsäure aus.

Ilmenit verhält sich wie Rutil, muss aber durch Salzsäur
. Lösung gebracht werden, wenn nicht mit Schwefelsäur
eschmolzen war.

Chromeisenstein zersetzt sich sehr schnell und die Schmelz
ist sich ganz in Salzsäure. Ebenso *Smaragd.*

Eisenglanz, *Limonit* und *Magneteisenstein* verhalten sic
benso.

Zirkon verhält sich wie Rutil. *Cyanit* löst sich nac
weiter Schmelzung mit Schwefelsäure in kaltem Wasser.

Orthit giebt eine theilweis in Wasser lösliche Masse, di
den Gyps in Lösung bringt.

ess nur eine Kleinigkeit Unlösliches.

esenheit der Thonerde gleichgültig is
n Verfahren auch Kryolith statt de
len. Grössere Mengen Fluornatrium
lith, indem derselbe fein gepulvert m
vird. Es scheidet sich dabei das schwe
als eine gallertartige Masse aus, di
gewaschen wird, bis das Wasser nich
(??) und schliesslich durch Lösen i
nd Abdampfen gereinigt wird. [Di
neint für den Zweck, wozu das Sal
D. Red.]

he der Vf. seiner abgeänderten Method

In 3—20 Minuten ausführbar.
t des gewöhnlichen kleinen Gasbren
m Zinnstein, wo Gebläsefeuer nöthig is
für die Vorbereitung, insofern kei
erals nöthig ist.
ufschliessung und Entfernung der Ki
Titrirung mit Chamäleon Platz greife
blossen Sulfaten.

Besonders gut eignet sich das Verfa
lysen des Chromeisensteins, der Ei
gl., in denen Eisen volumetrisch bestim

XXXI.

Mineralanalysen.

F. A. Genth theilt eine Anzahl Ana
annte theils neue N.-Amer. Mineralien m
hstehenden Auszug entnehmen (Sill. Am
135, p. 305).

Whitneyit von la Lagoona (Sonora), ga
Originalspecimens (Michigan) hatte
ung

Kupfer . . .	88,54
Silber	Spur
Arsen	11,46

Tellurmineralien haben sich neuerdings in
aten in grosser Mannigfaltigkeit gefunden
r bekannten mit Ausnahme des Sylvanits
rdies einige neue, vom Vf. zuerst untersu
r bekannten sind

Petzit und *Hessit* (Tellursilber) in Califor
zwar auf der Stanislausgrube (Grfsch. Ca
Golden Rule-Grube (Grfsch. Tuolumne)
rystallinisch, muschlig im Bruch, dunk
nschwarz, metallglänzend, zuweilen pfa
elaufen, spröde, weich. Härte = 2,5.
stel = 9—9,4. Strich eisenschwarz.
wenig Quarz ergab sich die Zusammenset

	Stanislausgrube		Küstel	Golden
l . .	25,55	25,70	24,80	25,6
er .	41,93	42,36	40,60	[illegible]
ur .	32,52 (Verlust)	31,49 (Verlust)	—	

Diese Zusammensetzung entspricht n
unterscheidet sich von dem Tellurs

.rch grösseren Goldgehalt. Da aber das Gold als Vertreter s Silbers anzusehen ist, so behält der Vf. für dieses Mineral n Namen Petzit bei, wie für alle diejenigen Varietäten :llursilber, in denen grössere Mengen Silbers durch Gold :rtreten sind.

In der Stanislausgrube findet sich übrigens auch die ıdere Varietät Tellursilber, welche kein oder nur wenig old enthält.

Der *Hessit*, welcher sich durch dunklere Farbe auszeichet, war so fein durch das Muttergestein zersprengt, dass er ie ganz rein erhalten werden konnte. Fast stets enthielt r andere Telluride und freies Gold beigemengt.

Der *Allait* (Tellurblei) findet sich ebenfalls in der Stanisausgrube und auch in der von Golden Rule. Er unterscheidet sich durch seine zinnweisse Farbe mit grünlich gelbem Stich, st cubisch spaltbar, sehr metallisch glänzend und läuft bronzegelb an. Härte unter 3. Strich grau.

Die Analyse eines fast reinen Stücks ergab

Blei	60,71
Silber	1,17
Gold	0,26
Tellur	37,31

Diese Zusammensetzung verräth, dass noch 2,2 p.C. Hessit beigemengt sind und in der That geben andere Proben Beimengungen von Hessit zu erkennen, die sich bis auf 70,85 p.C. des letzteren beliefen. Es ist fraglich, ob ein Silbertellurid oder ein Tellurid von Blei und Silber existirt, welches die weisse Farbe und Spaltbarkeit des Allaits besitzt.

Auch regulinisches Tellur scheint den genannten Telluriden beigemengt zu sein, wie sich aus der Analyse einer Probe herausstellte.

Melonit. Dieses neue Mineral kommt gewöhnlich undeutlich körnig und blättrig, bisweilen in sechsseitigen (hexagonalen?) Platten vor. Farbe röthlich weiss, Glanz metallisch, Strich dunkelgrau, leicht braun anlaufend. Im Kolben giebt es ein schmelzbares farbloses Sublimat, auf Kohle brennt es mit blauer Flamme und hinterlässt ausser etwas weissem Beschlag einen graugrünen Rückstand, der mit Soda reducirt

graues magnetisches Pulver von Nickel giebt.
säure löst es sich grün und giebt verdampf
krystallinisches Pulver (tellurige Säure), A
alles blau.

Dieses sehr seltene Mineral war nach Ab
und Gold ein Gemenge, bestehend aus:

Silber	4,08
Blei	0,72
Nickel	20,98
Tellur	73,43

4,08 Ag + 2,42 Te = 6,50 reiner
0,72 Pb + 0,45 Te = 1,17 Altait,
20,98 Ni + 68,27 Te = 89,25 Meloni
2,29 freies

Die Verbindung von Nickel mit Tellur
Formel Ni_2Te_3. Es ist eine Spur Kobalt darin
auch ein Gemenge von NiTe mit mehr freiem
men, dafür spricht aber nicht die gleichmässig
Farbe des Minerals, die es bis auf die weni
schwarzen Hessits zeigte.

Calaverit, $AuTe_4$, ebenfalls ein neues Mine
einmal zusammen mit Petzit in einer Probe v
lausgrube beobachtet. Es ist derb, bronzegelb,
und metallglänzend. Strich gelbgrau. Härte u
uneben halbmuschlig.

Auf Kohle brennt es mit blaugrüner Fa
Kugeln sehr hellgelben Goldes. Das anschein
terial ergab die Zusammensetzung:

Gold . . .	40,70	40,92
Silber . . .	3,52	3,08
Tellur . . .	55,89	56,00

Ein Theil des Silbers ist wahrscheinlich
handen, ein anderer vertritt das Gold in de
$AuTe_4$.

Unter dem Namen Sylvanit begreift man je
zwei verschiedene Mineralien, nämlich das Sch
Weisstellur (Gelberz). Die Analysen des Schr

rem Silbergehalt sehr constant, die des Weisstellurs sehr
h wankend. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass diese
ineralien Gemenge von gediegenem Antimon, Altait und
essit mit einem bestimmten Goldtellurid seien, welches aus
uTe_4 besteht. Das Gelberz insonderheit scheint nur unreiner
alaverit zu sein. —— Die Analysen des Schrifterzes, woraus
an die Formel $AgTe_3 + AuTe_3$ abgeleitet hat, stimmt besser
it der Formel $AgTe_4 + AuTe_4$, wenn man die Relation des
u : Ag = 1 : 0,84 der Rechnung zu Grunde legt.

Die weisse Farbe des Weisstellurs im Verein mit dem
…en Tellurgehalt zeigt, dass es intermediäre Varietäten
oder weniger $AgTe_4$ für das Gold ein-

…ich zu Calaverit wie Petzit zu Hessit.

… neue Mineral findet sich als Oxyda-
…dymits von der Goldlocalität Highland
…er der Vf. den Namen entlehnt hat. Es
…mit von Grfsch. Davidson, N.-C., an-
… wahrscheinlich das sogenannte gelbe
…n's von der Grube Whitehall, Va., aus.
…ustationen bildend, hat es doch bis-
…ur, ist also pseudomorph nach Tetra-
…grünlich und röthlich weiss. Wachs-
…3. Spröde.

…äure giebt es Chlor, in schwacher löst
…er Lösung wird durch Schwefelwasser-
…lt, sondern Blei, Wismuth und Kupfer.
… Ammoniak, Schwefelammon und nach-
…Salzsäure alles Tellur als TeS_3 gefällt

…b

	von Montana	von Grfsch. Davidson, N.-C.	
. . . .	0,56	1,26	0,32
. . . .	0,39	—	—
. . . .	66,78	68,78	71,90
. . . .	26,83	25,45	23,90
. . . .	—	1,04	1,08
. . . .	5,94	3,47	2,80

Es ist demnach tellursaures Wismutho
enthält entweder 1 HO = 2,71 p.C. oder

Tetradymit hat der Vf. von zwei Loca
von Montana bildete kleine blei- bis stahl
anit (s. oben) untermischt. Der von
h. Caborrus, N.-C., noch kleinere Blät
uarz mit Gold und Schwefelkies.

Die Analysen ergaben

	Montana	
Quarz	0,78	Kupfer
Eisenoxyd	0,90	Eisen
Wismuth	50,43	
Tellur	47,90	
Schwefel	—	

Das Verhältniss von Bi : Te = 1 : 3 stell
Montana neben den von Fluvanna, Va.,
rg. Das Verhältniss von S : Te : Bi = 1
adymit von Phönix führt genau zur Forme

Demnach muss man unter Tetradymit
bindungen verstehen $BiTe_3$ und BiS_3 + 2

Der *Bernhardtit* von Arizona, welcher
fer, Rothkupfererz, Kupferglanz, Kupf
hantit und Kupferlasur vorkommt, hatte
ng

		Aequ
Kupfer	50,41	6
Eisen	20,44	4
Schwefel	28,96	9

Cosalit, ein neues Mineral, stammte au
la, Provinz Sinaloa, Mexiko. Es ist
sen Quarz und zeigte nur an einem Bru
e Gestalt, schlank und längsgestreift.
z metallisch. Bruch uneben. Weich u
mt mit Kobaltglanz vor. Seine Zusamm

Blei	37,72	33,99
Silber	2,48	2,61
Wismuth	39,06	37,48
Kobalt	2,41	4,22
Arsen	3,07	5,37
Schwefel	15,59	15,64

Zieht man die Quantitäten Arsen, Schwefel und Kobalt ls Kobaltglanz ab, so hinterbleibt

			Ber.
Blei	40,32	38,79	41,65
Silber	2,65	3,21	—
Wismuth	41,76	42,77	42,25
Schwefel	15,27	15,23	16,10

ntsprechend der Formel $2Pb(Ag)S + BiS_3$.

Der Cosalit ist also ein Jamesonit, in welchem SbS_3 lurch BiS_3 ersetzt ist.

Boulangerit von Nevada, in langen längsgestreiften Nadeln, ingesprengt in Quarz, hatte die Zusammensetzung

Blei	54,82
Silber	Spur
Eisen	0,42
Antimon	26,85
Schwefel	17,91

Tetrahedrit von der Goodmin-Grube bei Prescott, Arizona, hatte die Zusammensetzung

Kupfer	38,16
Silber	3,21
Zink	6,23
Eisen	1,05
Arsen	Spur
Antimon	24,67
Schwefel	26,97

Abgerechnet einen Ueberschuss von 3,35 p.C. Schwefel, stimmt das übrige mit der Formel $4RS + SbS_3$.

Brochantit von Bill Williams Fork, Arizona, in kleinen ystallen und blättrigen Massen auftretend, ensetzung eines Gemenges, welches der Vf. Brochantit, $\dot{C}u\dddot{S} + 3\dot{C}u\dot{H}$, 12,68 p.C. Kie- p.C. Rothkupfererz, 2,1 p.C. Atakamit $\dot{H}$), 0,38 p.C. Limonit ($\ddot{F}e_2\dot{H}_3$) und 0,47 $\dot{H}$ rgebnisse der Analyse waren:

Vasser	14,46	—
hlor	0,31	0,33
isenoxyd	0,33	0,52
upferoxyd	67,75	67,69
chwefelsäure	13,55	13,27
ieselsäure	3,60	3,59

ı einer weissen matten Masse, die bei Zusatz von Wasser :hwere ölige Tropfen von den Eigenschaften des Nitroglyce- ɪɴ abscheiden lässt, während im Wasser sich saures Kali- ılfat vorfindet.

Bei der Verbrennung erhält man auf 3 Vol. Kohlensäure Vol. Stickstoff. Wenn man Nitroglycerin als ein durch iO_4 substituirtes Glycerin betrachtet und annimmt, dass die eue Säure sich zum Nitroglycerin wie die Glycerinschwefel- äure zum Glycerin verhält, so sind in der neuen Säure nur Aeq. H durch NO_4 ersetzt und sie muss demnach *Binitro- ılycerinschwefelsäure* sein.

Es konnte das bei der Zersetzung des Kalisalzes auf- :retende Nitroglycerin nicht in hinreichender Menge beschafft werden, um zu einer Analyse zu dienen, aber wenn die vorige Schlussfolgerung richtig ist, dann muss dieses Nitro- glycerin, was aus der Zersetzung resultirt, Binitroglyce- rin sein.

---

2) Ueber die Chromeisensteine.

Nach einer Analyse von Clouet (Compt. rend. t. 67, p. 762) hat der Chromeisenstein von Ile-à-Vache, welcher von Gangart gereinigt, ein aus kleinen glänzenden Oktaëdern be- stehendes Pulver darstellt, folgende Zusammensetzung:

Chromoxyd . .	51,53
Eisenoxydul . .	48,46
	99,99

Es kommt ihm daher die Formel $Cr_2O_3,2FeO$ zu. Der Vf. hat denselben mit Chromeisensteinen anderer Localitäten verglichen und gefunden, dass zwar alle Chromeisensteine nur Chromoxyd und Eisenoxydul, jedoch in wechselnden Ver- hältnissen enthalten, wie folgende Tabelle zeigt.

Cr_2O_3,FeO	Russland, Smyrna, Norwegen.
$Cr_2O_3,2FeO$	Ile-à-Vache, Amerika, Norwegen, Ungarn, Frankreich (Var).
$3Cr_2O_3,2FeO$	Russland.
$5Cr_2O_3,4FeO$	Alt-Orsowa.
$5Cr_2O_3,8FeO$	Indien, Schetland, Californien.
$2Cr_2O_3,3FeO$	Australien.

XXXIII.

Ueber die dem Senföl entsprechenden Isomeren der Schwefelcyanwasserstoffäther.

Von

A. W. Hofmann.

(A. d. Monatsber. d. Berl. Akad. Juli 1868.)

In einer früheren Mittheilung (dies. Journ. **104**, 75) habe h eine Reihe von Verbindungen skizzirt, welche den altbe-aunten Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aethern isomer sind; eute will ich es versuchen, das damals unvollendet ge-liebene Bild dieser Körper durch Veröffentlichung von Beob-chtungen und Erfahrungen, welche ich seitdem einzusammeln ielegenheit gehabt habe, zu ergänzen.

Zur Darstellung dieser Verbindungen, die ich, ihrer Ana-ogie mit dem ätherischen Oele des schwarzen Senfs halber, nter dem Namen *„Senföle“* zusammengefasst habe, wurden lie Monamine mit Schwefelkohlenstoff behandelt, aus den ge-bildeten Allylsulfocarbonaten der Monamine 1 Mol. Schwefel-wasserstoff abgespalten, und den zurückbleibenden geschwe-felten Harnstoffen mittelst Phosphorsäure 1 Mol. Monamin entzogen. So umständlich dieses Verfahren ist, so hat es doch den Vortheil, dass es ein allgemeines ist, und sowohl in der fetten als wie in der aromatischen Reihe zum Ziele führt. Arbeitet man aber in der fetten Reihe, so lässt sich dieses Verfahren wesentlich kürzen.

Es handle sich um die Darstellung des Aethylsenföls.

Schon auf der Schwelle meiner Untersuchungen hatte ich gehofft, die freie Aethylsulfocarbaminsäure in Schwefel-wasserstoff und Aethylsenföl zerfallen zu sehen; allein der Versuch hat gezeigt, dass die Umsetzung in anderem Sinne erfolgt, insofern die Säure in ihre Componenten — Aethyl-amin und Schwefelkohlenstoff — sich spaltet.

$$\left.\begin{matrix}(CS)(C_2H_5)N,H \\ H\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ H_2\end{matrix}\right\}N + CS_2.$$

llein die Umsetzung, welche die freie S
ren die Metallsalze der Aethylsulfocarba
enwart eines Ueberschusses von Metall
erigkeit, indem sich ein Schwefelmetal

$$\left.\begin{matrix}(CS)(C_2H_5)N,H \\ M\end{matrix}\right\} S = \left.\begin{matrix}C_2H_5 \\ (CS)\end{matrix}\right\} N + \begin{matrix}M \\ H\end{matrix}$$

ersetzt man z. B. eine Lösung des du
des Schwefelkohlenstoffs auf Aethylan
ulfocarbaminsauren Aethylamins mit
it ein weisser Niederschlag von äth
n Silber, während salpetersaures Aethy
Allein schon nach einiger Zeit schwä
lag selbst bei gewöhnlicher Temperatu
men, unter Bildung von Schwefelsilb
ann der stechende Geruch des Aethyls
wenn die Flüssigkeit zum Sieden erhitz
Menge mit den Wasserdämpfen überge
serstoffentwickelung, welche man eben
einer secundären Reaction an, inde
z gebildete nur wenig stabile Silberhydr
und Schwefelwasserstoff sich spaltet.

lan darf bei diesem Versuche keinen
nitrat anwenden. Das Aethylsenföl taus
n mit salpetersaurem Silber seinen
toff aus; es entsteht, an seinem furc
zu erkennender, Cyansäureäther, der
in Kohlensäure und Aethylamin
Zeit gekocht worden, so hat man ni
rsaures Aethylamin in Lösung.

ähnlicher Weise wie das Silbersalz arb
alze der Aethylsulfocarbaminsäure, z
uecksilbersalz. Ich habe mich in der
g des Aethylsenföls des Quecksilberc
em Falle vereinigt sich das gebildete
Aethylamin mit dem Ueberschusse v
nlöslichen Verbindung; man wird a
ung des als Salz ausgetretenen Aeth

theilweise in dem Niederschlage, theilweise in der Lösung ist, geradezu die rückständige Flüssigkeit, aus welcher das Aethylsenföl abdestillirt worden ist, mit einem Alkali behandeln. Hat man mit *reinem* Aethylamin gearbeitet, so gewinnt man auf diese Weise die Hälfte der verwendeten Base mit Leichtigkeit zurück.

Allein es wäre zwecklos, reines Aethylamin für diese Darstellung zu verwenden. Das rohe Gemenge von Basen, welches erhalten wird, wenn man alkoholisches Ammoniak mit Jodäthyl längere Zeit stehen lässt und die gebildeten Jodide mit einem Alkali destillirt, eignet sich vortrefflich für diesen Zweck. Dieses Gemenge enthält bekanntlich neben Ammoniak die primäre, secundäre und tertiäre Aethylbase.

Ich habe mich zunächst überzeugt, dass sich das Diäthylamin eben so leicht in Aethylsenföl verwandelt, wie das Aethylamin. Der Versuch wurde mit absolut reinem, aus diäthyloxaminsaurem Aethyl gewonnenen Diäthylamin angestellt. Schwefelkohlenstoff wirkt, zumal in alkoholischer Lösung, unter starker Wärmeentwickelung auf Diäthylamin ein, es bildet sich diäthylsulfocarbaminsaures Diäthylamin, welches, mit einem Metallsalze zerlegt, in diäthylsulfocarbaminsaures Metall und ein Diäthylaminsalz übergeht. Beim Sieden verwandelt sich ersteres in Aethylsenföl, allein statt des in der analogen Umbildung des Aethylamins erzeugten metallischen Hydrosulfids bildet sich in diesem Falle ein Mercaptid.

$$\left.\begin{matrix}(C\overset{\shortparallel}{S})(C_2H_5)N,(C_2H_5)\\ M\end{matrix}\right\}S = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ (C\overset{\shortparallel}{S})\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ M\end{matrix}\right\}S.$$

Es mag indessen bemerkt werden, dass die Mercaptidbildung noch durch einen directen Versuch nachzuweisen ist. Hat man mit Quecksilberchlorid gearbeitet, so löst sich der nach dem Abdestilliren des Aethylsenföls bleibende Niederschlag weder in siedendem Wasser, noch in siedendem Alkohol auf. Bestände dieser Niederschlag aus reinem Quecksilbermercaptid, so müsste er sich aus siedendem Alkohol umkrystallisiren lassen. Ich habe mich indessen durch Versuche überzeugt, dass Quecksilbermercaptid und Quecksilber-

chlorid eine Verbindung bilden, welche
sowohl, als Alkohol vollkommen unlöslic

Das Triäthylamin geht zwar mit d
stoff gleichfalls eine Verbindung ein, al
sich, wie zu erwarten stand, kein Senföl

Was endlich das in dem rohen Geme
noch vorhandene Ammoniak anlangt, so i
der Gewinnung von Aethylsenföl mehr vort
lich. Das Ammoniak bleibt als Salz neben
äthylamin- und Triäthylaminsalz im Rücks
eine entsprechende Menge der primären
äthylirten Basen geht in Aethylsenföl über,
auf diese Weise beträchtlich erhöht werden

Auch die Quecksilbersalze greifen das
obwohl viel weniger leicht und rasch, als Si
thut aber doch wohl, bei der Behandlung
carbonats einen grossen Ueberschuss von S
meiden. Wenn das Aethylamin aus Jodät
worden ist, so ist es zweckmässig, für je 2 Mo
Jodäthyls, zu dem aus dem Basengemenge erh
sulfocarbonat 1 Mol. Quecksilberchlorid anzuw

Bei einem in etwas grösserem Maassstab
Versuche wurden zwischen 60 und 70 p.C. de
tität des verwendeten Jodäthyls berechnete
Gewichtsmenge Senföl erhalten.

Aethylsenföl.

Was die physikalischen Eigenschaften
anlangt, so habe ich den früheren Angabe
Ergebniss der Gasvolumgewichtsbestimmun
welche in der Toricelli'schen Leere im Dam
siedenden Anilins genommen wurde.

	Auf Wasserstoff bezogen:		Auf
	Theorie	Versuch	Th
Gasvolumgewicht des Aethylsenföls . .	43,5	43,75	3

Bei einem gleichzeitig mit dem isomere
äthyl angestellten Versuch wurden folgende

	Auf Wasserstoff bezogen: Theorie	Versuch	Auf Luft bezogen: Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht des Schwefelcyanäthyls (im Wasserdampf genommen) . . .	43,5	42,84	3,02	2,98

Methylsenföl.

Das *Methylsenföl* wurde früher als eine stechend nach Meerrettig riechende bei 120° siedende Flüssigkeit erhalten. Als eine grössere Menge derselben nach der oben beschriebenen Methode dargestellt wurde, erstarrte sie nach der Destillation mit Wasserdampf zu einer prachtvollen Krystallmasse.

$$\text{Zusammensetzung: } C_2H_3NS = \left.\begin{matrix} CH_3 \\ \overset{\shortparallel}{(CS)} \end{matrix}\right\} N.$$

Siedepunkt 119°; Schmelzpunkt 34°; Erstarrungspunkt 26°.

	Auf Wasserstoff bezogen: Theorie	Versuch	Auf Luft bezogen: Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht (im Anilindampf genommen) . . .	36,5	34,82	2,53	2,42

Amylsenföl.

Auch das *Amylsenföl* habe ich nach dem oben angegebenen nur wenig modificirten Verfahren in grösserem Maassstabe dargestellt. Statt die Verbindung ohne weiteres durch Kochen des in verdünnter Alkohollösung erzeugten Quecksilberniederschlags abzudestilliren, lässt man zweckmässig die entwickelten Dämpfe, durch einen Kühlapparat verdichtet, längere Zeit in die siedende Mischung zurückfliessen. Nach vollendeter Reaction wird das Schwefelquecksilber abfiltrirt, das Amylsenföl mit Wasser gefällt, gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und schliesslich durch Destillation gereinigt. Der Geruch des Amylkörpers ist demjenigen der Methyl- und Aethylverbindung analog, aber weniger entschieden.

$$\text{Zusammensetzung: } C_6H_{11}NS = \left.\begin{matrix} C_5H_{11} \\ \overset{\shortparallel}{(CS)} \end{matrix}\right\} N.$$

Siedepunkt 183—184°.

	Auf Wasserstoff bezogen: Theorie	Versuch	Auf Luft bezogen: Theorie	Versuch
Gasvolumgewicht (im Anilindampf genommen) . . .	61,5	63,42	4,48	4,40

Tolylsenföl.

Für die Darstellung der Senföle der arom
n engeren Sinne wenigstens, lässt sich, wi
ihrt, die beschriebene Methode nicht verwe
ndessen bemerkt werden, dass ich bei dieser
olylsenföl nach dem für die Gewinnung de
ngehaltenen Verfahren gewonnen habe. D
arbamid ist schon früher von Herrn Sel
orden; wird dieser Körper mit wasserfreier
rhitzt, so entwickeln sich aromatische Dämp
n einem gelben bald krystallinisch erstarre
ichten. Es ist kaum zu vermeiden, dass hi
olylsulfocarbamid mit übergeht; durch Umkr
ether, in welchem das Tolylsenföl ausseror
t, lässt sich indessen diese Beimischung ohne
ntfernen. Man erhält die Tolylverbindung l
eissen, centimeterlangen Nadeln, welche täu
uch des Anisöls besitzen. Sie sind auch in
Wasser nur wenig löslich.

Zusammensetzung: $C_8H_7NS = \frac{C_7H}{(CS}$

iedepunkt 237°; Schmelzpunkt 26°; Erstar

Beim Erwärmen mit Toluidin wird alsba
lfocarbamid zurückgebildet. Ammoniak
olylsenföl in Monotolylharnstoff. Mit Anil
emischter Schwefelharnstoff der Phenyl- und
ch leicht in schönen Krystallen erhalten läss

Benzylsenföl.

Es existirt ein mit dem Toluidin isomere
nin, das von Herrn Mendius entdeckte Be
rch die schönen Versuche der Herren Fitti
e Gegenwart der Methylgruppe in dem To
rde, haben sich über die verschiedene Cons
eren Monamine bestimmte Ansichten ausgeb
oluidin hat sich die Substitution des primä

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 126, 160.

gments an die Stelle des Wasserstoffs in dem Benzolkerne,
, dem Benzylamin in der auf den Benzolkern aufgepfropften
thylgruppe vollzogen. Das Benzylamin gehört also, wenn
n will, gleichzeitig der aromatischen und der fetten Reihe
, und zwar steckt der Ammoniakrest, der ja bei der Senf-
bildung einzig und allein afficirt wird, in der fetten Hälfte
r Verbindung. Es schien also nicht unwahrscheinlich, dass
e dem Toluidin isomere Base ihr Senföl durch Destillation
r Schwefelkohlenstoffverbindung mit Quecksilberchlorid
efern werde. Der Versuch hat diese Vermuthung bestätigt.

Löst man Benzylamin in Schwefelkohlenstoff, so entsteht
nter beträchtlicher Wärmeentwickelung eine schöne, weisse,
rystallinische Verbindung, welche mit Alkohol und Queck-
ilberchlorid versetzt, bei der Destillation eine penetrant
iechende Flüssigkeit liefert. Auf Zusatz von Wasser zu dem
lkoholischen Destillat scheidet sich das Senföl in klaren
Tropfen aus, welche im Wasser untersinken.

Das Benzylsenföl,

$$C_8H_7NS = \left.\begin{matrix} C_7H_7 \\ (CS) \end{matrix}\right\} N,$$

isomer mit dem Tolylsenföl, siedet bei ungefähr 243°, also
einige Grade höher, als das Tolylsenföl. Das Benzylsenföl
besitzt in auffallendem Grade den Geruch der Brunnenkresse,
so auffallend in der That, dass es wünschenswerth erscheint,
das ätherische Oel der Brunnenkresse zu untersuchen.

Schliesslich sei bemerkt, dass auch das Menaphtylamin,
welches ich unlängst beschrieben habe *), mit Schwefelkohlen-
stoff und Quecksilberchlorid behandelt, ein Senföl liefert,
welches ich indessen noch nicht genauer untersucht habe.

Sämmtliche hier näher beschriebenen Senföle sind, zumal
den Ammoniaken gegenüber, durch denselben hohen Grad
von Reactionsfähigkeit ausgezeichnet, welcher das in meiner
ersten Mittheilung genauer beschriebene Aethylsenföl charak-
terisirt, und durch welche das Senföl *par excellence*, das
wohlbekannte Allylsenföl, seit langer Zeit das Interesse der
Chemiker gefesselt hat. Von der Unzahl von harnstoffartigen

---

*) Dies. Journ. 104, 487.

welche hier möglich sind, hab
Erwähnt mag werden, dass d
mylharnstoffe, die geschwefe
lharnstoffe, was Krystallisati
nder wetteifern. Ich habe ind
des Ammoniaks entstehenden
ng nicht unterworfen, da w
lerselben kaum zu erwarten
einiger Sorgfalt mehrere andere
ndirt, um durch den Vergleich
ldungen der gewöhnlichen Sch
r die Verschiedenheit der Co
n in ein helles Licht zu setzen.
cht, welche ich flüchtig schon
ler beiden Classen von Verbind
llen diesen Versuchen auf das
n braucht in der That nur a
Körpergruppen zurückzugehe
r zu sehen. Wie früher seien
ler Methylreihe Gegenstand
das Methylsenföl und das Sch
zuletzt denselben Verbindunge
Schwefelkohlenstoff und dem A
küle dieser drei Verbindungen
Mol. Wasser und 1 Mol. Schwe
so entsteht ein Körper von der
nsetzung des Methylsenföls un
usdrückt

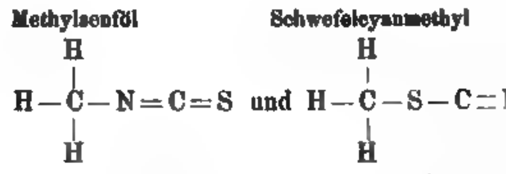
$$+ CS_2 + H_3N = H_2O + H_2S +$$

r der gebildeten Verbindung n
unter denen Wassermolekü
lekül, man könnte fast sagen
n, in der sie sich aus den

nster Form gefasst, wirkt bei
zunächst das Ammoniak auf de
bspaltung bildet sich Methyla

$$CH_4O + H_3N = H_2O + CH_5$$

der
Nunmehr trifft
Methylamin mit Sc
scheidung von Schw
CH_3.
In umgekehrte
bei der Bildung des
Phase des Processes
stoffs durch
Wasserstoff n das Amn
erzeugt si
Sch CS_2
univer W efelcyanwa
sserabstreif
A CHNS.
stimm die Reihenf
in de e Vorstellung
der Molekülen.
stoff erührung mit S
Ko entwickeln sehe
en nstoffatom des
d esselten Anziehu
s Stickstoffatoms
elegt habe, dass a
atom der Methylgru
felkohlenstoffs durch
andererseits in der S
stoff an dem Schwef
auch berechtigt, na
in Wasser durch d
das Schwefelatom a
in der Verbindung a
stoffatome des Met
Atombindekraft mit
ausgleichen lassen.
Molekülen der beide
in folgenden Diagra



welche man kurz in folgenden Formeln wiedergebe

$$\left.\begin{matrix}H_3C\\SC\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}H_3C\\NC\end{matrix}\right\}S.$$

Ist diese Auffassungsweise eine berechtigte, s
man alsbald, dass, wo immer Stickstoff und Schwe
einem Moleküle zusammenfinden, das Molekül in zw
auftreten muss, von denen die eine dem Methyls
andere dem Schwefelcyanmethyl entsprechen würd

Sehen wir daher, in wie weit diese Auffassun
den Spaltungen der beiden Körper sich bewahrheit

Da sich Aethylamin viel leichter beschaffen
Methylamin, so wurden die Versuche in der Aethy
gestellt. Es war hiermit der weitere Vortheil erre
bei Körpern, zu deren Aufbau das Material aus
schiedenen Reihen, aus der Reihe der Monocarbonid
Dicarbonide, genommen war, die Metamorphose zu
sich mit grösserer Leichtigkeit entwirren liess.

Einwirkung des Wasserstoffs in conditione na auf das Aethylsenföl.

Ich habe mich zunächst mit dieser Reaction b
weil sich in Herrn Oeser's*) Untersuchung des V
des Allylsenföl unter denselben Bedingungen be
dankenswerthe Vorarbeit darbot.

Wird eine alkoholische Lösung von Aethyl
Zink und Chlorwasserstoffsäure versetzt, so tritt al
sehr bemerkliche Schwefelwasserstoffentwicklung
allmählich abnehmend mehrere Tage fortdauert.
entwickelnde Gas wurde in den verschiedensten S
Reaction auf Kohlensäure untersucht, ohne dass
Spur hätte entdecken lassen. Wenn die Schwefelw
entwicklung aufgehört hat, so ist die Flüssigkeit in

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 134, 7.

von feinen weissen Nadeln durchzogen; wird sie jetzt der Destillation unterworfen, so geht mit den Wasser- und Alkoholdämpfen derselbe Körper über und sammelt sich, zu weissen Krystallen verdichtet, auf dem Wasser der Vorlage. Lässt man nunmehr den Rückstand erkalten, so scheidet sich in der Flüssigkeit eine weitere reichliche Menge der fraglichen Verbindung aus. Analyse und Untersuchung der Eigenschaften der Krystalle haben dieselben mit dem Körper identificirt, welchen ich durch Behandlung des Methylaldehyds mit Schwefelwasserstoff erhalten und nach der Formel

$$CH_2S$$

zusammengesetzt gefunden habe, wobei es, wie ich schon früher bemerkt, dahingestellt bleiben muss, ob nicht diesem Sulfaldehyd der Methylreihe ein höheres Molekulargewicht zukomme.

Versetzt man die zinkchloridhaltige Flüssigkeit nach dem Abfiltriren der Krystalle mit starker Natronlauge, bis sich das anfangs gefällte Zinkoxyd wieder aufgelöst hat, so erscheint auf Zusatz von etwas Alkohol auf der Oberfläche der Lösung eine stark alkalische Schicht, welche man abnimmt und durch Destillation von dem anhangenden Natron trennt. Als das sehr flüchtige Destillat mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und mit Platinchlorid versetzt ward, schossen alsbald die wohlbekannten sechseckigen Tafeln des Aethylamin-Platinsalzes an. Aus der Mutterlauge derselben wurde durch Aether ein zweites in Wasser sowohl als Alkohol viel löslicheres Platinsalz gefällt, welches in prachtvollen orangerothen Nadeln krystallisirte und bei der Analyse die Zusammensetzung des Methyläthylamin-Platinsalzes zeigte.

Die Interpretation dieser Erscheinungen bietet keine Schwierigkeit. Offenbar laufen hier zwei Reactionen neben einander her. Zunächst haben sich — und dies ist ohne Zweifel die Hauptreaction — an der Löthstelle der beiden Componenten des Aethylsenföls zwei Wasserstoffmoleküle eingeschoben; auf der einen Seite wird Aethylamin, aus dem das Senföl abstammt, zurückgebildet, auf der andern Seite erhalten wir statt des Schwefelkohlenstoffs einen Wasserstoffabkömmling desselben, den Sulfaldehyd:

Senföl entsprechenden Isom

$$I = \begin{matrix} C_2H_5 \\ H_2 \end{matrix} \Big\} N + CH_2S.$$

er der Wucht des andr
ner andern Stelle aus
ektüle in das Schwefelko
eht in secundärer und un
einen Seite Methyläthyla
stoff:

$$H = \begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ H \end{matrix} \Bigg\} N + H_2S.$$

rstoffs in conditione na
wefelcyanäthyl.

lung des isomeren Schw
rwasserstoffsäure entwi
ind demselben aber so
engt, dass sich auf ei
die Mündung der Reacti
von Schwefelblei ein ge

lnde Gasgemenge zu un
alkwasser, dann durch
leiacetat und Quecksil
einem Gasometer aufge
blieb klar, das Gas en
n war die Flüssigkeit
Das Natriumhydrat entb
wasserstoff und Aethyl
lich fixirten noch etwa
. Das in dem Gasome
ls durch Kalkwasser und
Schicht glühenden Ku
deten sich reichliche M
dem Wasserstoff noch e
gt, welches ich keine
lten, obwohl
nstoff, noch

stellt die Metamorphose des Senföls durch folgende Gleichung dar:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + 2H_2O = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + H_2S + CO_2.$$

Wie man sieht, drückt diese Gleichung keinen Reductionsprocess aus; der nascente Wasserstoff ist an der Reaction nicht betheiligt, welche sich einfach unter dem Einfluss der Elemente des Wassers vollendet.

Um über diese scheinbare Anomalie Aufschluss zu erhalten, wurden daher die oben beschriebenen Versuche in der Allylreihe wiederholt. Bei der Behandlung von Senföl mit Zink und Chlorwasserstoffsäure entwickelte sich reichlich Schwefelwasserstoff, allein unter den Bedingungen wenigstens, unter denen ich zu wiederholten Malen diesen Versuch angestellt habe, ist dem Schwefelwasserstoff keine Spur von Kohlensäure beigemengt; dagegen wurde die Bildung reichlicher Mengen des Sulfaldehyds der Methylreihe wahrgenommen. Hat man ziemlich verdünnten Weingeist zur Lösung des zu reducirenden Senföls angewendet, so ist die Flüssigkeit oft schon nach einigen Stunden von einer schönen Krystallisation von Sulfaldehyd durchsetzt. Neben dieser Verbindung entsteht Allylamin in grosser Menge. Die Hauptreaction verläuft also genau wie bei dem Aethylsenföl:

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + 2HH = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CH_2S.$$

Hiernach würde der Schwefelwasserstoff ebenfalls, wie beim Aethylsenföl, einer secundären Umsetzung angehören. Allein vergebens habe ich in der Mutterlauge des Allylamin-Platinsalzes die Platinverbindung einer zweiten Base, also eines Methyl-Allylamins aufgesucht; ich vermochte, obwohl in ziemlich grossem Maassstabe arbeitend, keine Spur einer solchen Verbindung aufzufinden. Der Ursprung des Schwefelwasserstoffs konnte jedoch nicht zweifelhaft sein. Dem in der Reaction entwickelten Gase waren reichliche Mengen einer gasförmigen Kohlenstoffverbindung, höchst wahrscheinlich Grubengas, beigemischt, welche, nach der Reini-

gung des Gases, durch Verbrennung mit Kupferoxyd erkannt wurde:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + 4HH = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CH_4 + H_2S.$$

Einwirkung des Wasserstoffs in conditione nascendi auf Schwefelcyanwasserstoffsäure.

Es konnte nicht fehlen, dass im Laufe dieser Versuche auch eine Lösung von Schwefelcyankalium mit Zink und Chlorwasserstoffsäure zusammengestellt wurde. Ueber das Ergebniss dieses Versuchs durfte eigentlich kein Zweifel obwalten. Entwickelung von Schwefelwasserstoff in Strömen, reichliche Ausscheidung von geschwefeltem Methylaldehyd, im Rückstand Ammoniak und Methylamin. Die Zersetzung ist deshalb von Interesse, weil sich in der durch die Chlorwasserstoffsäure freigewordenen Schwefelcyanwasserstoffsäure sowohl die Hauptmetamorphose des Senföls, als auch die des isomeren Schwefelcyanwasserstoffsäureäthers vollzieht:

$$\left.\begin{matrix}H\\CS\end{matrix}\right\}N + 2HH = H_3N + CH_2S,$$

$$\left.\begin{matrix}H\\CN\end{matrix}\right\}S + HH = HCN + H_2S.$$

Allerdings tritt hier die Cyanwasserstoffsäure direct nicht auf, allein wir begegnen ihr in ihrem Wasserstoffungsproducte, dem Methylamin.

Neben dem Verhalten unter dem Einflusse reducirender Agentien hat mich zumal die Einwirkung des Wassers und der Säuren auf die Senföle und ihre Isomere beschäftigt.

Einwirkung des Wassers und der Chlorwasserstoffsäure auf das Aethylsenföl.

In einer zugeschmolzenen Röhre 8 bis 10 Stunden mit Wasser auf 200° erhitzt, zerfällt das Aethylsenföl in Aethylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff. Man denkt hierbei an zwei nach einander wirkende Wassermoleküle. Unter dem Einfluss des ersten würde sich das Senföl in Aethylamin und in Sulfokohlenoxyd spalten:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CSO.$$

em Senföl entsprechendes Isome

ng des zweiten verwandelte
noxyd in Kohlensäure und

$H_2O = CO_2 + H_2S$.

bt ihrem Wesen nach diese
oncentrirte Chlorwasserst
vird nur wesentlich besch
iger Digestion bei 100°
ylamin, Kohlensäure un
at.

ers und der Chlorwasse
chwefelcyanäthyl.

selbst bei sehr hohen T
f das Schwefelcyanäthyl
tion bei 200° waren no
eben. Leichter geht a
wart concentrirter Chlo
Producte der Reaction s
mmoniak, Kohlensäure u
esem Falle hat man es o
ersetzungsproducten zu t
unächst unter Mitwirku
Vasser, Aethylmercapta

$$_2O = \begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\Big\} S + CHNO.$$

ällt mit Wasser in Am

$H_2O = H_3N + CO_2$.

ndlich ist als ein Umsetz
betrachten:

$$S\Big] = \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\Big\} S + H_2S.$$

rs und der Chlorwasse
das Allylsenföl.

Gelegenheit auch eini
llence angestellt. Wie

war, zerfällt das Senföl unter dem Einfluss des Wassers bei hoher Temperatur und zumal in der Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure in Allylamin, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}C_3H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + 2H_2O = \left.\begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CO_2 + H_2S.$$

Gleichzeitig vollendet sich jedoch noch ein anderer Process, den ich bis jetzt nicht habe entwirren können. Neben dem Allylamin entsteht eine zweite flüssige, äusserst hochsiedende Base, welche ein amorphes Platinsalz bildet. Sie bleibt als ölige, mit den Wasserdämpfen nicht übertreibbare Schicht zurück, wenn man das Product der Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Allylsenföl, behufs der Reindarstellung des Allylamins, mit Natronlauge destillirt.

Einwirkung der Schwefelsäure auf das Aethylsenföl.

Verdünnte Schwefelsäure wirkt wie Wasser und Chlorwasserstoffsäure. Höchst charakteristisch dagegen ist das Verhalten des Aethylsenföls zu concentrirter Schwefelsäure. Beide Flüssigkeiten vermischen sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung, und nach einigen Augenblicken erfolgt eine lebhafte Gasentwicklung, welche sich bei äusserer Erwärmung bis zu explosiver Heftigkeit steigern kann. Das Gas, welches sich entbindet, ist entzündlich und brennt mit blauer Flamme. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, wesentlich verschieden von dem des Schwefelkohlenstoffs sowohl, als des Schwefelwasserstoffs; von letzterem unterscheidet es sich überdies dadurch, dass es Bleipapier nicht bräunt. Leitet man das Gas durch Kalkwasser, so entsteht, zumal beim Erwärmen, ein reichlicher Niederschlag von Calciumcarbonat; gleichzeitig enthält die Flüssigkeit ein Gas, welches nunmehr auf Bleipapier kräftig einwirkt. Man sieht, es sind dies die Charaktere des erst in jüngster Zeit von Than entdeckten Sulfokohlenoxyds. Der Rückstand enthält schwefelsaures Aethylamin:

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CS\end{matrix}\right\}N + H_2O = \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N + CSO.$$

Erst bei der Berührung mit Wasser, zumal in Gegen-

rt eines Alkalis, verwandelt sich das Sulfok
hlensäure und Schwefelwasserstoff. Die Beh
nföls mit Schwefelsäure erlaubt also die durch
ng des Wassers sich vollendende Reaction
ege einzuhalten.

Einwirkung der Schwefelsäure auf Schwefel

Verdünnte Schwefelsäure wirkt nur langsam
anäthyl ein; von concentrirter wird es dagege
ergie angegriffen; es entwickelt sich un
ärmeentwicklung Kohlensäure und schweflig
r Destillation der mit Wasser vermischten
hen schwefelhaltige ätherische Producte übe
bräunte Rückstand entwickelt auf Zusatz vo
nmoniak in reichlicher Menge. Nach diesen
n schien es nicht unwahrscheinlich, dass die
nlicher Weise verlief, wie bei der Einwirkung
er des Chlorwasserstoffs, dass also auch hie
uppe an Schwefel gebunden ausgeschieden wu

Eine schöne Untersuchung der Herren S
utz über die Einwirkung der Schwefelsä
hwefelcyanäthyl, welche jüngst der chemis
haft *) vorgelegen, hat dieses auch in der T
ein die in Rede stehenden Versuche haben üb
n, dass auch in diesem Falle die Reaction, g
r Einwirkung der Schwefelsäure auf das Aeth
er Zwischenstufe anhalten kann, insofern es d
emikern gelungen ist, einen mit dem xan
thyl isomeren Aether aus den Reactionsprodu
. Hiernach würde sich die Umbildung also i
n beiden Phasen vollenden:

$$2\left[\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\Big\}S\right] + 3H_2O = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}CS_2O + 2H_3N$$

$$\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}CS_2O + H_2O = \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_4\end{matrix}\Big\}S + CO_2 + $$

Allerdings haben die Herren Schmitt un
setzungsproduct ihres Aethers durch Wass

*) Sitzungsberichte der Chemischen Gesellschaft 186

erhalten, während ich bei der Einwirkung der Chlorwasser-
stoffsäure Schwefeläthyl und Schwefelwasserstoff beobachtet
Mercaptan die Elemente von 1 Mol.
. Schwefelwasserstoff enthalten, so
etzungsproducte des Schwefelcyan-
e des Wassers, des Chlorwasserstoffs
rtuel dieselben.

wefelsäure auf das Allylsenföl.

Gelegenheit auch das Verhalten des
gen Schwefelsäure untersucht. Wie
en in diesem Falle genau dieselben
t, wie bei den Aethylsenföl. Unter
h Sulfokohlenoxyd; der Rückstand
lylamin:

$$\text{l}_2\text{O} = \begin{matrix}C_3H_5\\H_2\end{matrix}\Big\}N + CSO.$$

rordentlich glatt von statten; die
gebräunt; mit Wasser versetzt und
llirt, liefert sie reichliche Mengen
Es ist dieses wohl die schnellste und
ise dieser interessanten Base. Das
wurde sowohl durch die Analyse
durch die Darstellung des furchtbar
s, welches ich in einer anderen Ab-
rde, endlich durch Zurückverwand-
m Eingang dieser Arbeit erwähnten

irkung der Schwefelsäure auf das
erfolgt die Reaction in ähnlicher
telt sich Sulfokohlenoxyd, allein die
illen nicht als schwefelsaures Salz,
r Aminsulfosäure zurück:

$$O_4 = \begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\Big\}N,SO_3 + CSO.$$

sich auch das Phenylsulfocarbamid
und Analogen genau in demselben

$$\left.\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\CS\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2H_2SO_4 = 2\left[\left.\begin{matrix}C_6H_5\\H_2\end{matrix}\right\}N,SO_3\right] + H_2O$$

In Gegenwart eines Ueberschusses von Sch
wirkt das ausgeschiedene Wassermolekül auf
ohlenoxyd nicht ein.

Einwirkung der Salpetersäure auf das Aethyl

Noch mag hier kurz das Verhalten des Ae
egen Salpetersäure besprochen werden, obwohl
rfahrungen, welche in den bereits beschriebenen
emacht worden waren, über die Natur der Res
weifel obwalten konnte. Auch in diesem Falle
ethylgruppe wieder mit Stickstoff vereinigt in
on Aethylamin aus dem Moleküle aus, während d
off und Schwefel der Gruppe CS vollständig ver
ohlensäure und Schwefelsäure eliminirt werden.
erselben Weise verhalten sich die Homologen d
enföls und auch das Allylsenföl.

Ueber die Einwirkung der Salpetersäure
chwefelcyanäthyl und seine Homologen liegen
aben vor. Nach den Versuchen von **Musprat**
chwefelcyanäthyl unter dem Einflusse der Salpet
ethylsulfosäure

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}SO_3$$

ber. Also Austritt der Aethylgruppe in Form einer
erbindung.

Noch habe ich eine Reihe von Beobachtunge
inwirkung anderer chemischer Agentien, zumal d
etalle und ihrer Hydrate, auf die beiden Reihen
örper angestellt. Es sei hier nur der glatten Sp
chwefelcyanäthyls unter dem Einfluss des Natrium
d Aethylbisulfid gedacht.

$$2\left[\left.\begin{matrix}C_2H_5\\CN\end{matrix}\right\}S\right] + NaNa = 2NaCN + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$$

: Versuche sind indessen noch nicht zum
ıen, ihre Darlegung muss einer späteren
ıalten bleiben.

XXXIV.

nische Constitution des Narcotins und
einer Zersetzungsproducte.

Fortsetzung von Bd. 92, p. 318.)

ss an die frühere Abhandlung theilen
d Foster folgende weitere Ergebnisse mit
c. [2] 6, 357).

Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf Opiansäure.

säure mit starker Chlor- oder Jodwasserstoff-
hitzt wird, findet folgende Zerlegung statt:

$$\underbrace{..._{10}O_5}_{\text{..säure}} + HCl = \underbrace{CH_3Cl}_{\text{Chlormethyl}} + C_9H_8O_5.$$

pfehlen zur Ausführung dieser Operation
lästigen, oft Verlust herbeiführenden zu-
öhren, offene Flaschen und eine Schicht
Flüssigkeit.

die Opiansäure als das bimethylirte Sub-
unbekannten normalen Opiansäure $C_8H_6O_5$
lie obige Verbindung, $C_9H_8O_5$, das inter-
ınd sie nennen sie deshalb *Methylnoropian-*
ıus Methylnormalopiansäure.

krystallisirt mit 2½ Mol. Wasser, schmilzt
zen und verliert es bei 100° C., indem sie
tarrt. Sie scheint in weniger als ¼ Th.
aber spärlich in kaltem sich zu lösen,
Alkohol und fast gar nicht in Aether. Mit
t sie sich dunkelblau, bei Zusatz überschüssi-
ıellroth.

Wechselzersetzung bereitete Silbersalz fällt
wird dann krystallinisch, es löst sich in

asser, krystallisirt daraus beim Erk
)0° getrocknet aus $C_9H_7AgO_5$.
starke Kalilauge wird die Säure n
ig durch Natriumamalgam.
ösung der Säure in kaltem Wasser
etersäure sofort dunkel gefärbt, nachh
tzt sie eine krystallisirte Nitrosäure
enthält H_2O und verliert es bei 100°

ng der Chlor- und Jodwasserstoffsäure

delt man ebenso wie oben angegeben
ert es nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Meconin}} + HCl = \underbrace{CH_3Cl}_{\text{Chlormethyl}} + C_9H_8O_4$$

re Verbindung kann als methylirtes
tet werden, deshalb nennen sie die
ie krystallisirt wasserfrei in zwei- und
öst sich in kaltem, viel leichter in he
lkohol, wenig in Aether. Gegen Eis
ch wie die vorige Säure, Silbersalze
nalyse des Barytsalzes scheint sie ein

der Chlor- und Jodwasserstoffsäure au

üheren Angaben über die Entstehu
und der Säure $C_8H_8O_4$ (dies. Jour
e Vff. und nennen letztere *Methyha*
ng derselben gelingt am bequemsten
bei 100° unter Paraffinschich
krystallisiren aus heissem W
lich ist. Man erhält sie in
asserfrei. — Das Silbersalz be
dünnter Salpetersäure liefert
$O_4 + H_2O$, die in zwei- und
ltnisse a : b : c = 1,0122 : 1 :

verschiedenen Krystallformen

die Hemipinsäure aus verdün
rdunstung anschiesst, enthäl
$^1/_2H_2O$ und bildet zwei- u

erhältniss a : b : c = 2,521 : 1 : 2,9597.
igter Lösung sich ausscheidet, enthält
ebenfalls monokline Prismen mit dem
c = 0,5407 : 1 : 1,2620. Wenn sie aus
h absetzt, enthält sie $2H_2\Theta$.

– und Jodwasserstoffsäure auf Narcotin.

er einer Paraffinschicht Narcotin mit
Wasserbad, so scheidet sich das Chlorid
lige dicke Masse aus, indem viel Chlor-

$$2HCl = 2\mathrm{C}H_3Cl + \mathrm{C}_{20}H_{19}N\Theta_7.$$

Chlorid der neuen Base von der Salz-
ser und schüttet es in eine stark salz-
ein Niederschlag entsteht. Es ist näm-
zsäure fast gar nicht, in reiner starker
n Wasser leicht löslich.
g wäscht man auf dem Filter mit ver-
Th. Säure, 9 Th. Wasser), löst ihn hier-
setzt überschüssige Sodalösung hinzu,
sich löst, Narcotin aber nicht. Nachdem
entfernt ist, wird die Lösung mit Salz-
sirt, die käsig ausgefällte Base gut ge-
in Salzsäure gelöst. Fällt man nun die
Soda, so enthält der erste Niederschlag
s folgende Ausgefällte taugt zur Analyse.
knet führen die Zahlen zur Formel
Frisch gefällt ist die Base ein weisses
llöslich in Wasser und Aether, wenig
eicht in kohlensaurem Natron. Keines
lze (Chlorid, Sulfat, Nitrat) krystallisirt.
f nicht mit Wasser gewaschen werden,
Es besteht aus $\mathrm{C}_{20}H_{19}N\Theta_7HCl$.
de bereitet durch Lösen der Base in
und 3 Th. Wasser) und Ausgiessen in
Niederschlags, Wiederlösen in heissem
des successiv sich Abscheidenden. Es
$\Theta_7)_2S\Theta_4$.

Diese Base nennen die Vff. *Methyl-Nornarc*
rer Zusammensetzung nach als das methylirte
rmalen Narcotins, $C_{19}H_{17}NO_7$, erscheint. Ue
ne andere Base erfolgen später Mittheilungen.

XXXV.

Ueber die Kohlenwasserstoffe der Reihe

Die früher (dies. Journ. **104**, 45) erwäh
ber die Oxydation der genannten Kohlenw
. Schorlemmer weiter fortgesetzt und theil
te mit (Proceed. Roy. Soc. **16**, No. 102, p. 37

Es wurden die betreffenden Kohlenwasse
it sehr langem Hals versehenen Flasche mi
on 1,4 spec. Gew. so lange erhitzt, als noch
uftraten, dann die Flüssigkeit in einer Retort
en unangegriffenen Kohlenwasserstoff zu e
chliesslich im Wasserbad erwärmt, so lange
äure entwich. Der syrupsdicke Rückstand s
alten eine krystallisirte Säure ab, die sich i
bscheidung eines gelben Oels löste. Am
an die Krystalle vom Oel durch Waschen mit
orin sie sehr wenig, das Oel sehr reichlich si

Die auf diese Weise aus dem *Octylhydrür*
onnene Säure schmolz bei 180° und hatte alle
r *Bernsteinsäure*.

Die aus dem *Hexylhydrür* resultirende Sä
it dem Oel verunreinigt und begann bei 120°
atte übrigens auch die Eigenschaften der Bern

Es wurden aus den Säuren ihre Kalk- u
rgestellt. Das Kalksalz schoss in kleinen N
thielt

	aus Diamyl	aus Hexylhydrür	
Wasser . . .	9,8	9,4	1
Kalkerde . . .	32,6	33,3	3

Die aus den Kalksalzen bereiteten Silbers

	aus Hexylhydrür		aus Octylhydrür	aus Diamyl
Silber	62,3	61,1	64,6	64,7

Das gelbe Oel ist stickstoffhaltig, nicht unzersetzt flüchtig
wird durch Kali verharzt, durch rauchende kochende Sal
etersäure in ein weisses Pulver verwandelt, welches be
Vasserzusatz krystallisirt. Auch aus Alkohol krystallisirt es
ur Analyse war nicht genug da. Ueberhaupt war die Aus
eute an Bernsteinsäure sehr schwach.

Bei jenem Process entstehen neben der Bernsteinsäur
id fette Säuren. Der Vf. hat nur die au
ıenden untersucht und schliesst aus den
235°), dass das Nitril Capronitril sei, di
nach den verschiedenen Silbersalzen au
Oenanthylsäure, Valeriansäure und wahr
ure bestanden.

---

at der Vf. auch die Oxydationsproduct
der aus Petroleum dargestellte Amyl
urch Behandlung mit Kalibichromat un
er ein saures Destillat, welches mit Sod
trales Oel und Natronsalze der Valerian
ure liefert. Das neutrale Oel, wiederum
hung ausgesetzt, gab ein bei 95—105
n angenehmen Fruchtgeruch, welches mi
allisirte und nahezu die Zusammensetzung
er Vf. hält dies für ein Aceton, vermisch
ylacetat, vermag aber über deren Ent
uthung aufzustellen.

XXXVI.

Eisenoxyd in gewissen Pigmenten.

Von

Dr. Perls,

Prosector am Pathologischen Institute zu Königsberg.

isse von dem Ursprunge der im thieri
ler und abnormer Weise vorkommende
d noch mangelhaft; jedoch waren die viel
Zeit darüber angestellten Untersuchun

erhalten wurde, dass dasselbe zum grössten Theile aus mit der Inspirationsluft in die Lungen hineingelangten Kohlen-, Eisen- etc. Partikelchen besteht. — Was die pathologischen Pigmentirungen betrifft, so liegen für deren Bildung folgende Möglichkeiten vor:

1) Sie entstehen autochthon, und zwar entweder als gefärbtes Fett (vielleicht auch Eiweisskörper), oder als wirkliche Pigmentkörper, analog dem Chorioideal-Pigmente;

2) durch Umwandlung vorhandener Farbstoffe, namentlich des Blutfarbstoffs und des Gallenfarbstoffs;

3) das Pigment ist von aussen eingeführt;

4) es bildet sich Schwefeleisen bei der Fäulniss der Gewebe, oder bei Entwicklung von HS im Darmkanal.

Die letzterwähnten Färbungen (durch FeS) bezeichnen wir nach dem Vorgange von J. Vogel *) als pseudomelanotische, und als charakteristische Reaction zur Unterscheidung derselben von den übrigen, eigentlichen Melanosen, empfahl Grohe **) die Fällung des Eisens durch Blutlaugensalz. In einer Mittheilung: „Nachweis von Eisenoxyd in gewissen Pigmenten" ***), zeigte ich, dass es falsch wäre, ein jedes Pigment, welches diese Reaction giebt, für Schwefeleisen zu halten, dass vielmehr eine ganze Gruppe wirklicher pathologischer Pigmente eisen-*oxyd* haltig ist, und diesen Gehalt durch Bildung von Berliner Blau bei Gegenwart von Ferrocyankalium und freier Säure zu erkennen giebt.

Durch die, grösstentheils mikrochemisch angestellte, Untersuchung einer grossen Zahl verschiedener pigmentirter Gewebe, kam ich zu dem Wahrscheinlichkeitsschlusse, dass diese Reaction — in ganz anderer Weise, als Grohe meinte — für gewisse Pigmente charakteristisch sein dürfte, und dass sie uns innerhalb gewisser Grenzen über den Ursprung derselben Aufschluss zu geben vermöchte. Durch zahlreiche Untersuchungen, die auf Herrn Prof. v. Recklinghausen's Ver-

*) Vogel, pathol. Anatomie des menschl. Körpers, 1845, p. 165.

**) Virchow's Archiv, Bd. 20.

***) Virchow's Archiv 39, 42.

nkampff *) angestellt si
im Wesentlichen, ja wa
errraschender, und für di
lers sprechender Uebere

nämlich, dass — abges
thologischen Pigmentirun
ng bedürfen — alle jene
skopisch aus kleinen run
chwarzer Farbe bestehen,
bezeichnen, überall da
nn ihre Entstehung aus
s anderen Gründen klar
Blutergüssen verbundene
Umwandlung von Blutf
Reaction nicht gaben, we
ge Beschaffenheit angeno
— oft erst bei starker V
Hämatoidinkrystallen bes
immer in den betreffen
n konnte unter dem Mikr
h ging, genau beobachte
erliegen; Alkalien zerse
blicklich, Oxalsäure löst i
rhalten glaube ich jetzt
eisskörpern in dem blaue
Setzt man nämlich zu e
cyankalium, Eisenchlori
de Niederschlag umsow
ichlicher die relative Eiw
jener Eiweisslösung da
alzsäure gefällt und dies
Ferrocyankalium blau ge
ner Blau gar nicht aus de
e ferner, in welchen die

, über den Nachweis von Eise
ert. Würzburg 1868.

nigen Pigmente nicht eintrat, waren durchweg solche, in denen entweder eine andere Abstammung als aus Blutfarbstoff (aus Gallenfarbstoff, pigmentirtes Fett) als sicher anzunehmen ist, oder mindestens die Abstammung aus Blutfarbstoff durchaus nicht bewiesen ist. Zu diesen letzteren rechne ich namentlich das Pigment der melanotischen Geschwülste, sowie nach dem Obigen das der Chorioidea; an beiden haben wir eine Reaction erhalten (Kulenkampff fand auch das Chorioidealpigment eines 2 Zoll langen Kaninchenembryo reactionslos). Ich möchte daher auch das Pigment der melanotischen Geschwülste vorläufig als autochthones bezeichnen, bemerke jedoch, dass natürlich auch in einer melanotischen Geschwulst aus gelegentlichen Blutextravasaten reactionsfähige Pigmente entstehen können; in der Chorioidea habe ich ein gleichzeitiges Bestehen beider Pigmentformen erst kürzlich beobachtet. Ebenso dürfte nach unseren Beobachtungen das bei der Bronzekrankheit auftretende Pigment als autochthones zu betrachten sein.

Dass nun farbige Fette, Gallenfarbstoffe und Hämatoidinkrystalle die Berliner-Blau-Reaction nicht geben, ist natürlich, da sie eisenfrei sind. Das Melanin der Geschwülste und der Chorioidea ist dagegen eisenhaltig; dass es nichtsdestoweniger an Blutlaugensalz das Eisen nicht abgiebt, diese Eigenschaft theilt es mit dem Hämoglobin des Blutes *), und auch für dieses muss es noch ferner dahingestellt bleiben, ob die Reactionslosigkeit darauf beruht, dass das Eisen metallisch, als Elementarbestandtheil, darin enthalten ist, oder als Eisenoxyd, aber in einer eigenthümlich festen Verbindung. In den Pigmenten, die die Reaction geben, ist es entschieden als Eisenoxyd vorhanden. Kulenkampff **) meint zwar: „Endlich giebt das Vorhandensein oder Nichtvorhandensein der Eisenreaction, wie mir scheint, vorläufig noch gar keinen Aufschluss, weder über die Rolle, welche das Eisen bei der Pigmentbildung spielt, noch über die Natur der chemischen Verbindung, in der es an den Pigmenten haftet. Höchstens

*) Cf. meine Angaben, a. a. O. p. 44.
**) a. a. O. p. 24.

...ger Stoffe von aussen und Schwefeleisen-
...ssen haben, und vorausgesetzt, dass nicht
... der Chorioidea und der melanotischen Ge-
...ntlich eine ähnliche Umwandlung mit Frei-
...enoxyd erfahren kann (wovon ich bisher
...t habe, obwohl ich darauf achtete). Jedes
...e körnige Pigment möchte ich dagegen als
...s Blutfarbstoff, sondern entweder aus Gallen-
...damit natürlich indirect aus Blutfarbstoff), aus
...autochthon entstanden ansehen. Diese letztere
„autochthon“, um noch einmal darauf zurück-
...trachte ich nur als eine vorläufige, vor weiterer
...Vorgangs brauchbare; die Möglichkeit, dass
...einmal als Abkömmling des Hämoglobins
..., ist gewiss nicht abzustreiten, nur muss
...r Umwandlung — ebenso wie ja auch der
...er Gallenfarbstoffbildung — ein anderer
...ne reactionsfähigen Blutpigmente, nament-
...w nachgewiesene.

XXXVII.

...r salpetrigsauren Salze auf das Blut.

...Gegenstand theilt A. Gamgee folgendes
...Soc. 16, No. 102, p. 339).
...fluss salpetrigsaurer Salze färbt sich arte-
...debraun. Gleichzeitig werden die Absorp-
...yhämoglobins sehr schwach und ein neuer
...en Stelle, wo der des sauren Hämatins
...satz von Ammoniak zu solchem Blut führt
...ieder zurück und giebt Anlass zu einem
...welchem die normalen Blutstreifen wieder
...d, jedoch begleitet von einem schwachen
...Absorptionsstreifen im Orange. Daraus
...ss die durch das Ammoniak hervorgerufene
...ptischen Verhaltens nicht auf einer Zer-
...h die Nitrite gebildeten Körpers beruhe,

bei Neutralisirung der ammoniakalische
das ursprüngliche Spectrum wieder. We
n oder Eisenoxydullösung zu einem Blut
e mit Nitriten behandelt war, so ver
von deren Wirkung und die Flüssigk
um des oxydirten Blutfarbstoffs auch bei
s atmosphärischer Luft. Die fortgesetzte
renden Substanz führt dann zur Reduct
offs, welcher mit Luft geschüttelt wiederum
ectrum darbietet. Es scheint demnach,
utfarbstoff nicht zersetzen, noch auch den
ndenen Sauerstoff austreiben.

Das mit Nitriten behandelte Blut absorbirt
stoff als das normale Blut.

Wenn mit Luft geschütteltes Blut mit Nitri
ernach mit Kohlenoxyd eine Zeitlang ge
hält das hierauf analysirte Gas keinen S
Versuchen bediente sich der Vf. Spren
pumpe, mittetst deren beim Kochen im V
em Blut innerhalb 25—30 Minuten zu
gte sich, dass auf diese Weise das mit N
Blut beim Kochen im Vacuo sehr viel w
usgab und in dem Maasse weniger, je lä
ng mit Nitriten stattgefunden hatte.

bwohl das mit Nitriten behandelte Blut
n Belang sein Vermögen Sauerstoff zu a
t hat, behält es doch die Eigenschaft
atmosphärischen Sauerstoff zu ozonisi
auf Guajakpapier und entwickelt mi
xyd Sauerstoff.

ie Veränderung der optischen Eigenscha
n auf der Bildung von Verbindungen d
moglobin. Diese Verbindungen besitzen,
s Silbernitrits, dieselbe Farbe, Krystall
Spectralverhalten. Der Vf. stellte dergle
dar mit Natron-, Kali-, Silber- und Amy
obachtete, dass die Menge des mit Oxy
dung tretenden Nitrits beträchtlich variir

Man kennt bis jetzt Verbindungen des Hämoglobins mit Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickoxyd, welche untereinander isomorph sind. In jeder dieser Verbindungen hat augenscheinlich das sauerstofffreie Hämoglobin je 1 Mol. der drei Gase gebunden und die Verbindung mit Sauerstoff ist am wenigsten, die mit Stickoxyd am meisten beständig. Alle diese, besonders die Sauerstoffverbindung, stehen an der Grenzlinie von chemischen und physikalischen Vereinigungen, was man so Molekularverbindungen zu nennen pflegt. Wie andere dieser Art schwanken sie in ihrer Zusammensetzung innerhalb gewisser Grenzen und werden von Umständen beeinflusst, die keine Einwirkung auf wirklich chemische Verbindungen ausüben.

Dass ein Körper von so complicirter Molekularstructur wie Hämoglobin zahlreiche Anhaftungspunkte darbietet, um sich mit solchen Stoffen wie Nitriten zu verbinden, ist nicht unwahrscheinlich, ebensowenig ist es auffallend, dass hier wie in anderen ähnlichen Fällen von Molekularverbindungen, z. B. denen der Salze mit Krystallwasser, des Zuckers mit Basen, des Eiweisses mit Metalloxyden, der zusammengesetzten Ammoniake mit Jod etc. die Menge des zum Hämoglobin hinzugetretenen Stoffs innerhalb weiter Grenzen wechselt.

Die Versuche Hoppe-Seyler's und Preyer's, obwohl in einigen Punkten abweichend, scheinen zu beweisen, dass auch Cyanwasserstoff sich mit Oxyhämoglobin zu verbinden im Stande ist, und zwar zu einem isomorphen Körper, der jedoch ein anderes Spectralverhalten darbietet und keinen Sauerstoff zu absorbiren vermag. Dieser Körper scheint auch nicht atmosphärischen Sauerstoff ozonisiren zu können, was befremdlich ist, da die anderen Verbindungen mit Kohlenoxyd, Nitriten u. s. w. dies zu thun im Stande sind.

XXXVIII.

Ueber Tetraphosphorsäureamide.

Im Nachstehenden theilen wir die Angaben
stone's über einige Amide mit, welche, so vie
nur durch Einwirkung von Wasser auf die Ami
phoroxychlorids entstehen (Journ. Chem. Soc. [2

Die weisse Masse, welche durch Sättigung
mit trocknem Ammoniakgas sich bildet, löst
ein wenig Pyrophosphotriaminsäure vollständig
Alkohol fällt aus dieser Lösung bald eine kleb
keit, bald eine halb feste, bald eine flockige S
diese enthält mehr als zwei verschiedene Verbin
die flüssige und die halbfeste Verbindung glaub
stimmte Formeln aufstellen zu können.

Die flüssige Verbindung, durch wiederhol
Wasser und Wiederfällen mittelst Weingeist ger
Vacuo schwer von allem Wasser zu befreien
durch kochende Salzsäure in gewöhnliche Phosp
Salmiak. Die Atome von P und N stehen in
niss von 4 : 5, darum gebührt ihr die Formel P_4N
verbindet sich mit Ammoniak zu einer in Al
lichen Flüssigkeit und giebt mit vielen Metalls
schläge, in denen jedoch immer weniger als 5
enthalten sind. Es scheinen daher die Element
niaks weniger fest gebunden zu sein und da scho
lauge in der Lösung Ammoniakgeruch veranlass
der Vf. sie als ein saures Ammoniumsalz von
$P_4(NH_2)_2(NH_4)_3H\Theta_{11}$ ansehen zu dürfen.

Als diese flüssige Säure ein Jahr lang unt
gestanden, schossen Krystalle an, die das Ammon
unbekannten Säure enthielten, aber beim Lösen un
sich in gewöhnliches phosphorsaures Ammoniak v

Die *feste Säure* erhält man, wenn die flüssig
mit einem Metallsalz gefällt und der Niederschl
Säure zerlegt wird. Aber zweckmässiger ist es,
der Säuren mit grossem Ueberschuss einer Mi

versetzen, mit Alkohol zu fällen und diese Operation so oft zu wiederholen, bis die flockige Substanz immer spärlicher in Wasser löslich und getrocknet ganz zerreiblich wird. Dieses ist ein Zersetzungsprocess, wie der erste, und liefert eine Verbindung von der Formel $P_4(NH_2)_4H_2\Theta_9$. Auch durch Kochen mit Wasser oder Behandlung mit Alkalien oder kohlensauren Alkalien lässt sich diese Verbindung aus dem flüssigen Säuregemenge darstellen. Die Art der Entstehung ist so zu veranschaulichen

$P_4N_5H_{17}\Theta_{11} + HCl = NH_4Cl, 2H_2\Theta, P_4N_4H_{10}\Theta_9$ (Tetraphosphotetraminsäure),

$KH\Theta = NH_3, 3H_2\Theta, P_4N_4H_9K\Theta_9$ (Kalisalz ...sphotetraminsäure),

$H_2\Theta = P_4N_4H_9(NH_4)\Theta_9$ (Ammoniaksalz der ...otetraminsäure).

...it finden aber auch secundäre Zersetzungen ...

$Cl = NH_4Cl, H_2\Theta, 2(P_2N_2H_6\Theta_5)$ = Pyrodi... ...uch

$H_2\Theta = P_2N_2H_6\Theta_5 + P_2N_2H_7\Theta_4$ = Pyrodi... ...minsäure.

...tat ist wahrscheinlich das Zerfallen in Am... ...phosphorsäure, die durch Aufnahme von ...liche Phosphorsäure übergeht.

...traminsäure verbindet sich mit Basen und ...rändert abgeschieden werden. Das Ammo... und durch Alkohol fällbar. Es scheint ...iaksalze zu geben. Eben so zwei Silber... ...a das eine weiss, das andere gelblich ist. Zusammensetzung $P_4N_4H_4Ag_6\Theta_9$.

...*er unlösliche* Verbindung, vom Vf. *Tetraphos*... ...genannt, entsteht, wenn Phosphoroxychlorid ...schnell gesättigt und eine Zeitlang über ...wird. Wasser hinterlässt alsdann die Ver... ...Θ_7, welche sowohl von selbst allmählich, als ...en mit Wasser sofort in andere Aminsäuren

Säure hat der Vf. das Ammoniumsalz,

₇, das Kaliumsalz, P_4N_5
und Silbersalz untersucht,
der Formel der Säure übe
wach saurer Lösung gefäl
ielmehr die Formel $P_4N_4H_4$
hosphopentazotsäure kann
rch Säuren abgeschieden w
nin- und Diaminsäure zerle
bemerkt der Vf., dass die U
en noch sehr unvollständig
erscheine, ob die P_4N_5 en
ıenge sind.

chen Ableitungen versinnl

rterten Säuren haben die C

$$\left.\begin{matrix} \Theta \\ \Theta \end{matrix}\right\} \Theta,. \qquad \left.\begin{matrix} P(NH_2)(H\Theta)\Theta \\ P(NH_2)(H\Theta)\Theta \end{matrix}\right\}$$

horsäure Pyrophosphodiamin

ht aus dem niedrigeren A
ch zwei vielleicht gleichzeit
ung von Wasser:

$$+ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = 2HCl + \begin{matrix} P(NH_2)C \\ P(NH_2)C \end{matrix}$$

$$2 \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = 2HCl + \begin{matrix} P(NH_2)H \\ P(NH_2)H \end{matrix}$$

2 Atome des niedrigeren
setzen:

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} \Theta = 2HCl + \begin{matrix} P(NH_2)Cl \\ P(NH_2) \\ P(NH_2) \\ P(NH_2)Cl \end{matrix}$$

g giebt mit Wasser 2HCl u
h.

$$= \left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} P(NH_2)(H\Theta)\Theta \\ P(NH_2)\Theta \end{matrix}\right\} \Theta \\ \left.\begin{matrix} P(NH_2)\Theta \\ P(NH_2)(H\Theta)\Theta \end{matrix}\right\} \Theta \end{matrix}\right\} \Theta.$$

Letztere kann auch aus dem höher amidirten Oxychlorid bereitet werden:

$$2P(NH_2)_2Cl\Theta + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta = 2HCl + \begin{matrix}P(NH_2)_2\Theta\\P(NH_2)_2\Theta\end{matrix}\Big\}\Theta;$$

$$2\left(\begin{matrix}P(NH_2)_2\Theta\\P(NH_2)_2\Theta\end{matrix}\right) + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}\Big\}\Theta = 2NH_3 + \left\{\begin{matrix}\begin{matrix}P(NH_2)_2\Theta\\P(NH_2)\Theta\end{matrix}\Big\}\Theta\\\begin{matrix}P(NH_2)\Theta\\P(NH_2)_2\Theta\end{matrix}\Big\}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta =$$

Hypothetisches Hexamid, welches durch Aufnahme von $2H_2\Theta$ in $P_4(NH_2)_4(NH_4)\Theta_9$ d. h. tetraphosphotetraminsaures Ammonium übergeht. Diese Tetrasäure aber muss das 4. Amid der Säure Fleitmann's und Henneberg's $P_4(H\Theta)_6\Theta_7$ sein.

Aus dem Hexamid kann man ferner die Entstehung von $P_4N_5H_{17}\Theta_{11}$ ableiten, wenn man zu jedem Phosphoratom $H_2\Theta$ addirt, und die Entstehung von $P_4N_5H_9\Theta_7$, wenn man zum Hexamid HCl addirt und von der Summe NH_4Cl abzieht. Endlich geht $P_4N_5H_9\Theta_7$ durch Silbernitrat unter Entweichung von NH_3 in die Verbindung $P_4(NH_4)Ag_2\Theta_7$ über.

Aus dem Bisherigen resultiren für die Phosphorsäuren folgende rationelle Formeln:

Gewöhnliche Phosphorsäure . . . . . $P(H\Theta)_3\Theta$,

Metaphosphorsäure . . . . $P\left(\begin{matrix}H\Theta\\\Theta\end{matrix}\right)\Theta$,

Pyrophosphorsäure . . . . $\begin{matrix}P(H\Theta)_2\Theta\\P(H\Theta)_2\Theta\end{matrix}\Big\}\Theta$,

Fleitm.-Henneb. Tetraphosphorsäure . $\left\{\begin{matrix}\begin{matrix}P(H\Theta)_2\Theta\\P(H\Theta)\Theta\end{matrix}\Big\}\Theta\\\begin{matrix}P(H\Theta)\Theta\\P(H\Theta)_2\Theta\end{matrix}\Big\}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$.

XXXIX.

Ueber das Verschlucken von Gasen durch Metalle.

Die neueren Versuche Th. Graham's über diesen Gegenstand haben bemerkenswerthe Thatsachen zu Tage gefördert (Proceed. Roy. Soc. 16, No. 103, p. 422).

ne Zinkplatte in verdünnter Schw
.t sie von dem an ihr frei wer
ringt man aber dazu ein dünnes
Berührung mit dem Zink, so s
C. in 1 Stunde sein 173faches
:h auf. Noch auffälliger wurde
lladium zur negativen Elektrod
sen'schen Batterie mit anges
n erschien in den ersten 20 Se
ınd schliesslich hatte das Pallad
Wasserstoff aufgenommen.

das Gas das Palladium ganz durc
ersteres doch gar keine Neigun
nn eine so beladene Palladiump
ıch abgerieben und in ein luftle
ıatte nach 2 Monaten nicht eine
acuum war vollständig geblieben
wurden 333 Vol. abgegeben.
hohlen Palladiumcylinder, de
ente, keine Spur Wasserstoff ins
durch einen Sprengel'schen Asp
heinlich ist der verschluckte W
'ie man auch seinen physikalisch
ige.

orbirte Wasserstoff wird leicht
obald man dessen Stellung in
d an der Atmosphäre wird das M
e der Oxydation des Wasserstoff
immt in einer voltaischen Zelle
ı Wasserstoff auf und verliert
ılladium, durch Hitze kurz unte
Umkehrung in der Zelle.

Eisen nimmt in verdünnter S
ıuf und dieses entweicht selbst
ıgluth. Es lässt sich schliessen
ht vom Gas durchdrungen wird.
Elektroden nehmen niemals Sau
welches als solche mehrere S

ıatte, gab beim Erhitzen im Vacuo eine Spur Kohlensäure, ‹einen Sauerstoff.

Die bekannte Eigenschaft des Platinschwamms, Wasserstoff zu entzünden, scheint nur vom Einfluss des Metalls auf len verschluckten Wasserstoff abzuhängen. Der Wasserstoff scheint polarisirt und seine Anziehung zum Sauerstoff beträchtlich erhöht zu sein. Wenn man das Gasmolekül des Wasserstoffs als Association zweier Atome betrachtet, so ist es die Anziehung des Platins zum negativen Atome, welche letzteres an das Platin kettet, es ist die Tendenz zur Bildung eines Platinhydrürs vorhanden. Demnach ist das Wasserstoffmolekül polarisirt, d. h. mit seinem positiven Atom nach auswärts gekehrt und dieses hat eine lebhaftere Affinität zum Sauerstoff. Allerdings sind die beiden Atome Wasserstoff untrennbar ein Molekül, aber man kann sich denken, dass ein solches weggenommenes Atom durch ein anderes von nebenliegenden Molekülen ersetzt wird. Man muss nur annehmen, dass ein Paar neben einanderliegender Wasserstoff-Moleküle zusammen auf ein einziges Molekül des äusseren Sauerstoffs wirken.

Auf ähnliche Weise erklärt sich die katalytische Wirkung des Platins gegen Alkohol, Aether u. s. w.

Das Schmiedeeisen enthält von seiner Bereitung her eine ziemliche Menge Kohlenoxyd verschluckt (es kann bis zu 4 Vol. aufnehmen, weit mehr als vom Wasserstoff). Befreit man es von diesem Gas und lässt durch ein Eisenrohr ins Vacuum Kohlenoxyd treten, so passirt durch das Rohr von 1,7 Mm. Dicke nicht merklich an Gas, bis die Temperatur die volle Rothgluth erreicht hat, dann gehen pro Minute 0,284 C.C. durch den Quadratmeter.

Palladiumschwamm nahm 655 Vol. Wasserstoff auf und gab nichts davon im Vacuo ab, bis die Temperatur nahe auf 100° gebracht wurde. Gehämmertes Palladium nahm ebenso viel auf. Am wirksamsten aber ist dieses Metall, wenn es aus seiner Chloridlösung (mit 1,6 p.C.) durch den Strom in Gestalt von compactem Metall gefällt wird. Eine einzige Zelle schlägt es in glänzenden Blättern auf dünnem Platindraht nieder, von welchem sie nach einiger Zeit abfallen.

Seite ist weiss *met*
vie Arsen. Solches
Wasserstoff; *erhit*
sst es darin 1 Stund
(bei 11° C. und 756
nge absorbirtes Gas-
Grm.) an Wasserstoff
,277 Palladium und
72 Aeq. H (Pd = 1
ischen Verbindung zw
Zunächst sieht man
tall, wie andere Hy
in Hydrür bereiten,
lben mit unterphos
rür ist schwarz pulv
Wasserstoff, indem
t und was sehr auffä
verschluckten Wasse
Vasserstoff erhitzt ke

Ansicht, dass dem I
letallplatte stets die
ses vorangegangen s
hdringens steht nic
Gasvolum; sonst mü
höherer Temperatu

gleichen Raumtheil
urch ein Palladiumr
,3 Mm. Wandstärke d
s, die im Vacuo sich
reines Wasserstoff p
hschwitzen. Noch
Palladiumrohr von 1
es Goldes nahen Te
e und Quadratmete
Minute und Quadratu
assirten nur 1,86 C.

pro Minute und Quadratmeter, d. h. $^1/_{20000}$ von der Wasserstoffmenge.

Eine Kautschuckplatte von 0,1 Mm. Dicke, die mit Wasserstoff imprägnirt ist, verliert das Gas gänzlich beim Aussetzen an die Luft auch nur während eines Augenblicks; eine Röhre von 2 Mm. Dicke, durch welche 1 Stunde lang Gase geleitet werden, hält von Wasserstoff 0,0113 Vol., von Kohlensäure 0,220 Vol. zurück. Dagegen geht der Wasserstoff schneller hindurch als die Kohlensäure, nämlich in dem Verhältniss von 1 Wasserstoff zu $2^1/_2$ Kohlensäure. Der Diffusionsunterschied dieser Gase ist aber 1 Kohlensäure: 4,7 Wasserstoff. Der schnelle Durchgang des Wasserstoffs durch Kautschuck erklärt sich theilweis durch die Schnelligkeit, mit welcher das Gas an die eine Fläche des Blatts antritt und von der andern Fläche fortgeschafft wird vermittelst Gasdiffusion. Andererseits gehen beide Substanzen durch den Kautschuck vermöge ihrer Diffusion als Flüssigkeiten, und wenn man annimmt, flüssiger Wasserstoff habe ein ebenso viel mal grösseres Diffusionsvermögen gegenüber der flüssigen Kohlensäure, wie die Gase unter einander, so ist der rapide Durchgang des Wasserstoffs durch Kautschuck leicht erklärt.

Diese flüssige Diffusion mag auch beim Durchgang des Wasserstoffs durch weiche Metalle wie Palladium in hoher Temperatur eine Rolle spielen.

Ausser für Wasserstoff und Kohlenoxyd scheinen die Metalle für andere Gase kein merkliches Durchdringungsvermögen zu besitzen.

XL.

Salpeterbildung in den nordwestlichen Provinzen Ostindiens.

Ueber diesen Gegenstand theilt W. J. Palmer, ein Arzt in der bengalischen Armee, folgendes mit. (Journ. Chem. Soc. [2] 6, 318.)

Eine Menschenkaste, Sorawallahs genannt, macht es zu ihrem Lebensberuf, Salpeter zu sammeln und ihn theils zu

localem Gebrauch (Frostmischungen), theils
zu verkaufen.

Der Sorawallah geht rings um das Do
schmalen oberflächlichen Abzugskanäle, welc
gen in dem Erdwall herauskommen, der gewö
nungen und Kuhställe der Eingeborenen umg
einen dünnen schleierähnlichen krystallinis
oder auf dem schwarzen Rand jener kleine
entdeckt, so weiss er, dass an oder nahe unte
der ganzen Umgebung viel Salpeter vorhande
schabt er eine ganz dünne Oberflächenschich
sie zu seinem Manufacturplatz. Hier laug
Gefässen die Erde mit Wasser oder auch
früherer Operationen aus, giesst die gesättigt
glasirte flache Thonschaalen und lässt sie i
und Sonnenstrahlen verdunsten. Die angescho
krystalle werden ein- oder zweimal umkr
Mutterlauge weiter verdampft und daraus K
nen. Von Woche zu Woche, von Jahr zu Ja
ration zu Generation sammelt der Sorawall
Stelle, und die Erzeugung von Salpeter finde
lange der Ort bewohnt ist, auch in abnehmen
einige Jahre, nachdem er verlassen ist. De
zwischen jeder neuen Sammlung wechselt je
denen Localitäten und Jahreszeiten zwische
mehr Tagen.

Der Salpeter findet sich in den von de
am weitesten entfernten Ebenen am reichlich
steht der Boden aus einem sehr gleichför
oder Flusssand, welcher bis auf 200 Fuss Ti
da mit dünnen Thonlagern (ehemaligen F
noch seltner mit sogenannten Kunkurs durchs
sind zerreibliche steinige Knoten, aus Sand,
von kohlensaurem Kalk umgeben, bestehend
15—70 p.C. $\dot{C}a\ddot{C}$ *). Die Betten des Kunku

*) Die Kunkur-Lager sind die einzige steini
100 Meilen längs des linken Gangesufers und die
Kalk in den Ebenen Indiens. Es scheint, als ob ih

zontaler Fläche 1—20 Fuss tief, sind 6 Zoll bis 4 Fuss dick, 1—4 Yard breit und erstrecken sich von 1 bis mehrere Meilen Länge. Nur wo diese Lager sich finden, und wo das Niveau der natürlichen Gewässer 20—40 Fuss unter der Bodenoberfläche steht, ist reichlich Salpeter vorhanden.

In dem Salpeter erzeugenden Indien fällt 8 Monate des Jahres kein Regen, in den anderen 4 Monaten herrschen tropische Gewitterstürme abwechselnd mit sengender Sonne. Der herabstürzende Regen schwemmt die Oberflächenschicht der Erde meist in benachbarte Ströme, aber etwas zieht sich in verschiedene Erdtiefe hinab, um nachher durch die Sonne wieder mit dem von ihm Gelösten an die Oberfläche zu kommen. Die grössere Menge Salpeter sammelt man in der Regenzeit, obwohl in dieser sehr viel fortgewaschen werden muss.

Diese Theile Indiens sind dichter bevölkert als England. Die Dörfer sind gross und bestehen fast nur aus Erdhütten, umgeben von einem Erdwall, der in der Regel die Wohnungen einer ganzen Familie (Onkel, Tanten sammt Zubehör) einschliesst. Die einzigen Abzugskanäle sind die oben erwähnten, und die einzigen darin abziehenden Flüssigkeiten sind Urin und das wenige überschüssige Wasser, was zum Trinken oder Küchengebrauch ins Haus gebracht war. Alles was gewaschen werden muss, bringt man zu einem benachbarten Fluss; aller gröbere Abgang wird in ein, schon beim Bau des Hauses angelegtes Erdloch geworfen. Excrementenverunreinigung kommt nicht vor, denn alle Familienglieder gehen täglich in der Morgendämmerung in die Gebüsche oder auf das Feld und düngen daselbst ihr Land, nur der Urin des übrigen Tages geht in den kleinen offenen Abzugskanal; Kuhdünger wird sorgfältig gesammelt, getrocknet und zum Brennen benutzt.

Die Abzugskanäle münden auf einem kleinen offenen Platz, wo die Flüssigkeit sich verbreitet und schnell von der Sonne aufgetrocknet wird. Hier wird auch die tägliche

der Anwesenheit eines mit kohlensaurem Kalk geschwängerten Wassers beruht, welches in der heissen Jahreszeit nach oben gesaugt wird, hier seine Kohlensäure verliert und den Kalk mit Sand verkittet absetzt.

Iolzasche hingeworfen; die Abgänge von de
ung dieses Volks verschlingen gierig die Hun
ır eigenes Vieh. Es ist also nur der Harnst
velcher unter Mitwirkung des Kalks und Cli
che Salpeterausbeute liefert. Das zuerst ents
itrat wird wahrscheinlich durch die Pottas
nd das gebildete Kalisalz durch Verdunstun
äche gesogen. Das Kochsalz kommt wohl
em Urin.

Der Vf. schliesst mit den Worten:

Es giebt keine bekannte andere Quelle d
Derselbe wird nur in und um bevölkerten Dö
ınd an demselben Ort, so lange dieselben bewo

Der Bildungsprocess des Salpeters wird
einigen indischen Gefängnissen nachgeahmt, w
Kosten der Urinfortschaffung zu ersparen, eine
Aufnahme desselben ausgespart hat. Man w
Holzasche darauf und der gewonnene Salpeter
winnungskosten.

XLI.

Untersuchung der Nullabergar

Dieses eigenthümliche Gestein, welches im
gneiss Schwedens, im Kirchspiel Ostmark (W
ritt und von Igelström genauer beschrieben
Ekman einer chemischen Untersuchung unte
Hauptresultate wir nachstehend mittheilen (Oe
Förh. 1868, 25, p. 123).

Die Nullabergart besteht überwiegend aus
gat von Feldspathkörnern, durchmengt mit ei
organischen steinkohlenähnlichen Stoff, wechs
ohlensauren Kalks, ein wenig Glimmer und
rtigen Substanz, mit welcher Spuren von p

*) In diesen Worten hat der Vf. offenbar nur die
rstanden, nicht auch das Vorkommen des Salpeter
eylons etc., was ihm ja nicht unbekannt sein kann.

Chlorverbindungen und einer grossen Zahl Metalloxyden vergesellschaftet sind.

Die Farbe des Gesteins ist dunkelgrau bis schwarz, denn die an und für sich farblosen Feldspathkörner sind so dicht mit dem organischen Stoff übersiebt, dass ihre Farbe verdeckt wird. Der organische kohlenähnliche Stoff tritt oft in so grossen glänzenden schwarzen Punkten auf, dass er für das unbewaffnete Auge erkennbar ist, bisweilen aber nur in sehr feinen. Dieses Gemenge ist von gröberen Feldspathpartikeln durchzogen, die mehr oder minder deutlich parallel gelagert sind und als hellere Streifen auf frischem Bruch sich zu erkennen geben.

Der kohlensaure Kalk ist in den runden weissen erbsengrossen Körnern, die aus Feldspath und ihm bestehen, enthalten und diese Körner durchsetzen einen Theil der Stufen. Er findet sich aber auch unkenntlich in dem dunklen Gestein.

Der Glimmer von lichter Farbe ist überall spärlich vertheilt und kommt erst beim Schlämmen deutlich zum Vorschein.

Die humusartige Substanz durchtränkt das Gestein, wird aber auch hier und da in haselnussgrossen Absonderungen angetroffen.

Sämmtliches Gestein ist so porös, dass es aufgespritztes Wasser sofort einsaugt und kann durchschnittlich leicht zermalmt werden.

Der Gehalt verschiedener Proben schwankte im kohlensauren Kalk zwischen 0,00 und 14,3 p.C. und in dem organischen Stoff zwischen 5,44 und 10,67 p.C.

Beispielsweise hatten zwei Proben folgende Zusammensetzung:

	I.	II.
Organische Substanz . . .	7,1	9,1
Kohlensaurer Kalk	2,6	0,0
Kieselerde	58,7	59,3
Thonerde	17,7	17,9
Eisenoxyd	0,4	
Kalkerde	0,2	0,3
Talkerde	0,2	0,1
Kali	13,1	14,4
Natron	1,0	0,6

Daraus ergiebt sich als wesentlicher Be
klas. Ueberdies hat der Vf. den Feldspat
stande aus dem Gestein dargestellt und darin

Kali	[illegible]
Natron	[illegible]
Kupferoxyd, Magnesia	[illegible]
Kalkerde	[illegible]
Thonerde	[illegible]
Eisenoxyd	[illegible]
Unlösliches und Titansäure	[illegible]
Kieselsäure	[illegible]

Der *kohlenähnliche Stoff*, welchen der V
und Schlämmen in möglichst reinem Zust
versuchte, bildete ein staubfeines blauschwar
ches beim Erhitzen weder schmolz noch sint
minösen Geruch entwickelte und eine schw
Kohle hinterliess. Ganz eingeäschert hinter
sten Fall 3,45 p.C. Asche, die zum grössten
spathfragmenten bestand.

Das spec. Gew. dieser kohlenähnlich
3,16 p.C. Aschengehalt) war = 1,301 und si
folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	88,74
Wasserstoff	5,46
Stickstoff	0,67
Schwefel	0,81
Sauerstoff	4,32

Daneben etwa 0,2 p.C. Chlor.

Die Asche einer Probe, welche davon 3
bestand in folgendem:

Mineralbruchstücke . . . .
Kieselsäure . . . .
Durch Schwefelwasserstoff fällbare Oxyde
Eisenoxyd, Thonerde, Phosphorsäure .
Gyps . . . .
Kalkerde . . . .
Magnesia, Kali, Natron . . . . . .

Bei der trockenen Destillation gab der
Stoff 25 p.C. flüchtige Producte, davon 11,2
gelbes neutrales leichtes Oel und ein stinken
lisches Wasser. 1 Grm. lieferte 261—316 C.C

Vergleicht man das Verhalten des kohlenähnlichen Stoffs mit dem verschiedener Steinkohlen, so wird man die grösste Aehnlichkeit in quantitativer Beziehung mit manchen derselben wahrnehmen. Durch Chloroform, Weingeist und Aether liessen sich 1—1½ p.C. ölige Substanzen ausziehen, von denen die durch Aether gewonnene aus 84,57 C, 12,63 H und 2,80 O bestand.

Die hauptsächlichste Menge der Kohle ist unlöslich in Kalilauge, nur etwa 5 p.C. einer humusähnlichen Substanz wurden ausgezogen.

Den *humusähnlichen* Stoff aus dem Gestein gewann der Vf., indem er eine grössere Quantität, die zuvor mit Aether ausgezogen war, mit schwacher Sodalösung in gelinder Wärme behandelte. Die aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure ausgefällte schwarzbraune Substanz wurde ausgewaschen und ging, als die Salze entfernt waren, theilweise wieder in Lösung. Es wurde daher die Masse in Wasser gebracht, worin sie sich grossentheils zu schwarzbrauner undurchsichtiger Flüssigkeit löste und diese Lösung benutzt, um theils die Huminsäure durch wenig Salzsäure daraus niederzuschlagen, theils durch Zusatz von essigsaurem Kupferoxyd und Essigsäure das unlösliche Kupferoxydsalz darzustellen.

Die beiden Fällungen waren getrocknet spröde, schwarze Massen. Die Säure enthielt etwa 9 p.C. Wasser und bestand, wasserfrei und aschenfrei berechnet aus:

Kohlenstoff	69,11
Wasserstoff	2,73
Sauerstoff	28,16

was zwar nahe mit Mulder's Daten für Huminsäure, $C_{40}H_{12}O_{12}$, übereinstimmt, aber auf Grund des geringeren Wasserstoffgehalts vielmehr zur Formel $C_{42}H_{10}O_{12}$, für das Kupfersalz $\dot{C}u_3C_{42}H_7O_9$, führt. Doch sind dies nur annähernde Zahlen, da nur geringe Mengen zur Verfügung standen. Stickstoff war nicht darin.

Das Kupfersalz enthielt 25,6 p.C. Kupferoxyd.

Die wässrige Lösung der Säure wurde leicht vollständig durch Mineralsäuren, nicht aber durch Essigsäure, dagegen

schliessen, dass die organischen Bestandtheile die Säuren für die Basen ausmachen. Trotz alledem sind diese organischen Bestandtheile wesentlich indifferenter Natur, denn man kann durch Behandlung mit Salpetersäure und nachher mit Kalilauge nur wenig davon ausziehen.

Die grobgesiebte kohlenarme Bergart gab an verdünnte Salpetersäure hauptsächlich Thonerde, Kalk und Eisen ab, daneben aber auch nicht unbeträchtliche Mengen Mangan und Cer, ausserdem Kieselerde, Blei, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Yttererde, Magnesia und Alkalien. Alle diese Basen konnten nicht an Humussäure gebunden sein, dazu reichte deren Menge nicht aus, aber als welche Verbindungen sie anwesend waren, lässt sich nicht feststellen.

XLII.

Bildung von Kohlenwasserstoffen in der Hitze.

Von

M. Berthelot.

(Compt. rend. t. 66, p. 624.)

Die in der Hitze entstehenden Kohlenwasserstoffe werden durch gegenseitige und unmittelbare Einwirkung der einfachsten Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen, Aethylen, Benzol etc. aufeinander gebildet. Ich habe dies allgemein durch entscheidende glatte Reactionen festgestellt, bei denen ich freie Kohlenwasserstoffe zu zwei und zwei aufeinander einwirken liess. Ich habe z. B. gefunden, dass bis zur dunklen Rothgluth erhitztes Acetylen sich durch Vereinigung von 3 Mol. allmählich in Benzol umwandelt:

$$3C_4H_2 = C_{12}H_6.$$

Das Benzol wirkt wiederum auf Acetylen, wie auf Aethylen, um Styrolen zu bilden:

$$C_4H_2 + C_{12}H_6 = C_{16}H_8.$$

Styrolen vereinigt sich mit dem Acetylen zunächst zu Naphtalinwasserstoff, dessen Bestehen vorübergehend ist:

$$C_4H_2 + C_{16}H_8 = C_{20}H_{10};$$

let als Endproduct Naphtalin selbs
ren Körper:

$$C_{20}H_{10} = C_{20}H_8 + H_2.$$

phtalin wirkt noch auf freies Acetyl
bt zur Entstehung von Acenaphten V
n vielleicht von allen Kohlenwasser
eers,

$$C_4H_2 + C_{20}H_8 = C_{24}H_{10}.$$

d so weiter.

le dieser Reactionen habe ich einzeln
ie alle statt bei unmittelbarer Einw
vasserstoffe aufeinander.

nn dies sich so verhält, wenn die g
lbaren Wirkungen der Kohlenwasser
derselben Nothwendigkeit äussern,
Reactionen in der anorganischen C
überall, wo Acetylen bei Rothglut
selbe Reihe von Reactionen erhalten
lenwasserstoffe beobachten, welche
habe.

habe es für nützlich gehalten, diese
e mit Kohlenwasserstoffen zu begründe
lmässigsten Reactionen Acetylen lie
n, welches durch einfachen Verlust
erzeugt:

$$C_4H_4 = C_4H_2 + H_2,$$

mpfgas, welches durch regelmässig
bildet:

$$2C_2H_4 = C_4H_2 + 3H_2.$$

Ich liess zu dem Zweck reines und tro
h eine rothglühende Porcellanröhre
ung zu hoher Temperatur. Wenn
de Salpetersäure leitet, welche die B
so genügt es, einige Liter Aethylen
vollständiger Sicherheit Benzol nachw
m Zweck schlägt man das gebildete
nieder und sammelt es, indem man
wenig Aether schüttelt. Dann de

Vertreibung des Aethers aus einer kleinen Retorte, und fügt darauf Eisenfeile und Essigsäure hinzu. Man destillirt vorsichtig, neutralisirt das Destillat mit ein wenig Kalk und kann dann mit Chlorkalk die ausgezeichnete blaue Farbe hervorbringen, welche das Anilin charakterisirt. Sie bildet sich mit solcher Stärke durch die in der Hitze entstehenden Producte des Aethylens, dass es genügen würde, 100 C.C. dieses Gases und vielleicht noch weniger zu zersetzen, um die Reactionen des Benzols zu erhalten.

Ich glaubte jedoch den Versuch in grösserem Maasse wiederholen zu müssen, um das Benzol selbst und womöglich auch die anderen entstehenden Kohlenwasserstoffe zu isoliren. Ich leitete die Gase durch eine abgekühlte U-förmige Röhre, welche durch eine verticale, unten in der Mitte der Röhre angebrachte Tubulatur mit einem kleinen Recipienten verbunden war. Ich condensirte so einen Theil einer öligen Flüssigkeit, welche ich der Reinigung unterwarf und aus welcher ich folgende Körper darstellte:

1) Flüssiges und reines Benzol, $C_{12}H_6$, welches leicht an seinen Eigenschaften erkannt wird.

2) Reines Styrolen, $C_{16}H_8$. Ich habe diesen Kohlenwasserstoff erkannt an seinem Verhalten, seinem Geruch, seinem Siedepunkt (gegen 145°), seinen raschen Umwandlungen in Polymere in Berührung mit Jod und Schwefelsäure und endlich vorzüglich durch die Bildung einer krystallisirten Jodverbindung, welche aus dem Styrolen entsteht, wenn man es mit einer wässerigen und concentrirten Lösung von Jod in Jodkalium behandelt. Die Krystallform dieses Jodürs unter dem Mikroskop betrachtet, und seine plötzliche Umwandlung in Jod und Polystyrolen, im Verlauf einiger Stunden, sind sehr charakteristisch, denn alle diese Eigenthümlichkeiten zeigen sich nur am Styrolen und zwar an sehr reinem. Ich habe also das Styrolen nachgewiesen, welches sich auf Kosten des Aethylens gebildet hat. Bei dieser Zersetzung ist seine Menge geringer als die des Benzols

Das Styrolen und Benzol sind die einzigen über 200° C. flüchtigen Kohlenwasserstoffe, welche in erheblicher Menge entstehen, und dies bestätigt die Regelmässigkeit der Be-

ziehungen, welche zwischen dem zersetzten
daraus sich bildenden Producten bestehen.

3) Gegen 200° C. und darüber destilli
Flüssigkeiten, welche sich rasch krystallinis
glaube dass die flüchtigsten dieser Flüssigke
inhydrür bestehen, dessen Geruch und Flü
sitzen, aber ich kenne bis jetzt keine geeigne
kleine Quantitäten dieses Kohlenwasserstoffs
kennen, und seine Bildung ist desshalb kein
Im Gegentheil, es ist leicht zu bemerken,
flüchtigsten Theil condensirten Krystalle au
stehen. Derselbe Kohlenwasserstoff zeigt
durch sein Aussehen und seine gewöhnliche
in dem Vorstoss, welcher von dem Gas w
setzung durchstrichen wird. Ich berufe mic
darauf als Magnus schon vor langer Zeit
Naphtalins bei der Zersetzung des Aethylens

II. Ich komme jetzt zur Zersetzung, we
gas bei Rothgluth erleidet. Bei derselben e
Acetylen, wie ich schon vor sieben Jahre
jedoch in geringerer Menge, als aus Aethylen

Das Benzol entsteht ebenfalls, wovon
überzeugen kann, indem man einige Liter
eine rothglühende Röhre und dann in rauchen
leitet. Ich habe so nach und nach erhalte
Anilin und die schöne blaue Farbe, welch
auszeichnet.

Endlich verdichtet sich Naphtalin mit
lichen Eigenschaften in dem Vorstoss, gem
den Beobachtungen, welche ich schon vor
über die Zersetzung des Sumpfgases veröffen

Das Resultat meiner Versuche ist kurz
gendes:

Die Entstehung des Acetylens, C_4H_2, des
der Zersetzungen in der Hitze, veranlasst
Bildung einer gewissen Menge Benzol, $C_{12}H_6$
nerer Condensation. Durch Zusammentreffen
Acetylens bei Rothgluth ist die Bildung des

edingt. Die Entstehung des Naphtalins folgt ihrerseits us der gegenseitigen Wirkung des Acetylens und Styrolens der auf eine complicirtere Weise des Benzols und Acetylens.

Diese fast allgemeine Bildung des Naphtalins, welche chon von so vielen Beobachtern wahrgenommen, ist zuerst rkannt worden, weil der Kohlenwasserstoff krystallisirt nd ganz charakteristische Eigenschaften besitzt; aber sie ar bis jetzt ohne Erklärung geblieben, weil man die nicht eniger allgemeine Bildung des Benzols und vorzüglich die egenwart und unmittelbare Wirkung des Acetylens überehen hatte.

XLIII.

Einwirkung des Unterchlorigsäurehydrats auf Terpentinöl und Campher.

H. C. C. Wheeler ist durch Einwirkung von Unterhlorigsäurehydrat auf Terpentinöl und Campher zu folgenen Resultaten gelangt. (Compt. rend. t. 65, p. 1046.)

I. Terpentinöl.

Wenn man zu einer mässig concentrirten Lösung von nterchloriger Säure Terpentinöl bringt, nimmt dieses eine elbe Farbe an, wird schwerer und bildet am Boden des Geisses eine klebrige Flüssigkeit, welche wahrscheinlich ein emisch von zwei- und dreifach gechlortem Terpentinöl ist. as Wasser enthält einen andern, bei der Reaction entstanlenen Körper, den man durch Schütteln mit Aether und achherige Destillation rein erhalten kann. Derselbe stellt inen neutralen, syrupartigen, gelben, in Alkohol und Aether eicht, in Wasser wenig löslichen Körper dar, dem die usammensetzung eines Dichlorhydrins des Terpentinöls, $C_{10}H_{18}Cl_2O_2$, zukommt.

Er lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren, indem er lann Salzsäure abgiebt. Salpetersäure verwandelt ihn in eine arzige Masse. In ätherischer Lösung einige Tage mit me-

ıdelt, giebt er eine
$.H_{16}O_3$ zu besitzen
peute nicht weiter

. Campher.

Giebt man zu ei
terchloriger Säure
üssig, sinkt zu B
ein Product, welch
ırch mehrmaliges
tellt es Einfachch
ıach der Gleichung
$IO = C_{10}H_{15}ClO +$
pher ist ein weisser
ol und Aether, unlö
ıd zersetzt sich be
Geruch und Geschn
Salpetersäure grei
äure ist er löslich
von Wasser. Sei
edhitze mit salpet
lorsilber. Bei 12
ein Salz und ein

nfach gechlorte Ca
bei 80° C. währen
.cte, welche kein
Oxycampher, durc
chen Lösung und n
ol rein erhalten w
$_{8}H_{16}O_2$ und bilde

$OH = C_{10}H_{16}O_2 +$
stallisirt in weissen
Wasser, welche bei
Zersetzung sublimi
ig. Sein Geruch

gleichen denen des Camphers. Die durch Sublimation erhaltenen Krystalle sind von grosser Schönheit.

Der Oxycampher ist isomer mit der von Berthelot durch *Einwirkung* von alkoholischer Kalilösung auf Campher in *zugeschmolzenen* Röhren bei 180° C. erhaltenen Camphinsäure. Da keine Analyse derselben bekannt war, hat der Vf. den Versuch wiederholt, und ausser Borneol einen halbflüssigen Körper erhalten, der alle Eigenschaften der Camphinsäure besitzt. Die Formel derselben ist: $C_{10}H_{16}O_2$, und bildet sie sich nach der Gleichung:

$$\underbrace{2(C_{10}H_{16}O)}_{\text{Campher}} + KOH = \underbrace{C_{10}H_{18}O}_{\text{Borneol}} + \underbrace{C_{10}H_{15}KO_2}_{\text{Camphinsaures Kali}}.$$

XLIV.

Neue Verbindungen des Orcins.

Orcin verbindet sich nach V. de Luynes (Compt. rend. t. 67, p. 656) direct mit der Pikrinsäure zu einer wohl charakterisirten chemischen Verbindung. Um dieselbe zu erhalten bringt man Pikrinsäure mit einer zu ihrer Lösung nicht ausreichenden Menge Wasser zum Sieden und fügt nach und nach Orcin zu. Dasselbe löst sich, indem es in der Flüssigkeit eine rothe Färbung hervorbringt und unter allmählichem Verschwinden der Pikrinsäure. Auf 20 Grm. Pikrinsäure und 100 Grm. Wasser wendet man 12—14 Grm. Orcin an. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich Krystalle ab, welche in Farbe dem doppeltchromsauren Kali gleichen. Dieselben werden, im leeren Raum getrocknet, gelb, und sind sehr zerfliesslich an der Luft. Sie sind löslich in Alkohol und Aether und werden von Benzol zersetzt, welches nur die Pikrinsäure löst. Auf dem Platinblech erhitzt, schmelzen sie und verbrennen mit ähnlicher Flamme, wie die Nitrokörper. Die Analyse giebt folgende Formel:

$$C_{12}H_3(NO_4)_3O_2 . C_{14}H_8O_4 = C_{26}H_{11}N_3O_{18}.$$

Sie enthalten also gleiche Aequivalente Pikrinsäure und Orcin.

Kohlensäure ein. Der silberglänzende halbflüssige Brei läuft anfangs purpurroth an und wird nach einigen Stunden dunkel pulverig. Selbstverständlich darf man nicht zu stark erhitzen, sonst wird das oxalsaure Natron zerstört.

Die erkaltete Masse breitet man behufs Oxydation des überschüssigen Natrons auf flache Teller aus, zieht hierauf mit Wasser aus und fällt aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung die Oxalsäure durch Chlorcalcium. Der braune Niederschlag wird durch Lösen in Salzsäure, Filtriren und Absättigen mit Ammoniak schneeweiss erhalten. Ausbeute aus 60 Grm. Natrium 6 Grm. Kalkoxalat.

Auch 2procentiges Kaliumamalgam auf dieselbe Weise behandelt, absorbirt rasch die Kohlensäure und giebt ebenfalls eine reiche Ausbeute an oxalsaurem Salz.

---

2) Künstliche Bildung von Harnstoff.

Fussend auf der Idee, dass Harnstoff das Amid der Carbaminsäure sei, $N\left\{\begin{matrix}C_2O_2H_2N\\H_2\end{matrix}\right.$, hat Kolbe durch Basarow Versuche anstellen lassen, ob die Bildung des Harnstoffs durch Erhitzen von carbaminsaurem Ammoniak oder dem gewöhnlichen Sesquicarbonat gelingt. In der That erhält man auf beide Arten beim Erhitzen auf 140° in zugeschmolzenen Röhren Harnstoff. Die Ausbeute aus dem Sesquicarbonat, welches man als Bicarbonat + carbaminsaures Ammoniak ansehen kann, war reichlicher als aus dem Carbamate.

(Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**, 142.)

---

3) Versuche mit käuflicher Rosolsäure, dem sogenannten Aurinkuchen.

Mit der Absicht, Pigmente für die Oelmalerei und künstlerische Zwecke aufzusuchen, hat A. Adriani den sogenannten Aurinkuchen verschiedener Behandlung unterworfen, ohne sagen zu können, wie weit derselbe nicht reine Rosolsäure war. In den Haupteigenschaften trug er die Merkmale der Rosolsäure (Chem. News 1868, No. 449, p. 17).

Obwohl nun der Vf. das sich vorgesteckte Ziel nicht er-

Die wässrige Lösung färbt Seide
man könnte vielleicht durch Orcin
säure in Wasser erleichtern.

Pyrogallussäure giebt un
Orcin eine ähnliche Verbin
krystallisirt.

Ausser diesen Ve
kurz solche des O
Aethylenoxyd. ...ung, der

Die erste b ...etrocknet glänzen
von Nicotin un
Tröpfchen a ...ösung von Knochenerde gie
im Uebers ... Aurin einen hellscharlachrothen

Die ...cknet schön aussieht, aber nicht g
menbr...arf.
schö Mit Barytwasser gelöstes Aurin giebt bei
ni ...ittelst Schwefelsäure ein nach dem Trockne
...inrothes Pigment.

Zinkvitriol mit Kalilösung von Aurin gef
rosenrothen, mit Potaschenlösung einen dunk
schlag.

Einen prächtig hellscharlachrothen Kö
wenn Aurin mit Kalkwasser (klarem) verr
das Filtrat Kohlensäuregas geleitet wird.

Alle diese Pigmente verlieren an Sch
bei 100° getrocknet werden, man muss
trocknen.

Mit Oel lassen sie sich alle nicht an
starker Gummi- oder Eiweisslösung mögen
bar sein zur Färbung von Tapeten, Spielzeu

In kohlensaurer Kalilösung könnte da
treffliche rothe Tinte dienen, wenn der
vergänglich wäre.

---

4) Ueber die bei der Zuckerraffinirung
Knochenkohle

theilt V. Wallace einige Beobachtungen
1868, No. 442, p. 249.)

...-Raffinerien werden jährlich etwa 5000
...sein und 1500 aufgefrischt werden, zu
...erschiedenes Material dient. Am
...esammelten Knochen, demnächst
... Saladeras aus Brasilien und
...e von alten Schlachtfeldern.
...langsames Brennen, bei

...ist in der besten Knochenkohle
...p.C.; an Wasser enthält die käufliche
Den Stickstoffgehalt fand der Vf. 1,55 p.C.
...mmenge von 8,5 aus Hausknochen bereiteter Kohle,
...a 9 aus fremden Knochen dargestellter Kohle. Alte
Knochenkohle enthielt nur 0,3—0,55 N auf 15—17 Kohlemasse. Neue Knochenkohle enthält stets Spuren von Ammoniak, bisweilen in Form von Schwefelammon, ferner (wenn sie überbrannt ist) Schwefelcalcium und brennbare Gase, die oft mit der Luft der Cisterne explosive Gasgemenge bilden. Die Sulfurete des Ammons und Calciums sollen den Zuckerlösungen sehr schädlich sein.

Eine Tonne neuer und trockener Knochenkohle nimmt den Raum von 48—50 C.-F. ein, eine Tonne alter nur den Raum von 40, 35, 30, selbst 28 C.-F., aber das absolute spec. Gew. neuer und alter Kohle weicht wenig von einander ab. Diese Vermehrung des relativen spec. Gew. bei öfters wiederbelebter Kohle setzt der Vf. besonders auf Rechnung der Porenverminderung der Kohle, welche in Folge der Agglutination der Phosphatpartikeln während des Brennens eintritt. Frische neue Kohle kann 80—100 p.C. Wasser aufnehmen und wird mit 20 p.C. Wasser kaum merklich feucht, alte Kohle nimmt 30—45 p.C. Wasser auf und wird schon durch 5 p.C. Wasser merklich feucht. Da nach dem Gebrauch die Kohle (beim Beleben) ihren Kohlenstoff von 8—9 auf 14—15 vermehrt und dadurch ihre Porosität vermindert, so waschen die Clyde-Raffinerien vor der Belebung ihre Kohlen mit heissem Wasser aus.

Die Kohle absorbirt von den verschiedenen anwesenden Salzen namentlich Gyps, und dieser ist besonders gefährlich;

um ihn zu entfernen wäscht man die zu bele
schwachem Zuckerwasser. Von den orga
absorbirt sie leicht Gummi und Eiweiss,
stoffen.

Der kohlensaure Kalk in der Knochen
zur Abättigung der fast immer anwesende
er unter $2^1/_2$ p.C. fällt riskirt man stets
Die Kohle hat auf die von ihr absorbirten
einen sehr oxydirenden Einfluss und die ents
welche in die Waschwässer gerathen, füh
des zersetzten Schwefelcalciums, gelöstes E
sich und verderben die Zuckersäfte, in we
Um dies zu verhüten, hält der Vf. die Kohl
die Zuckersäfte sich darin befinden, auf 65
Gährung verhindert wird, dann wäscht er
dem Wasser vollständig aus.

---

5) Chlorzink-Ammoniak.

Zu den bis jetzt bekannten 3 Verbind
zinks mit Ammoniak fügt E. Divers noch
auf folgende Art gewonnen wird (Chem. Ne
p. 13).

Man trägt festes Chlorzink nach un
Ammoniakflüssigkeit ein, indem man das
schüttelt und mit kaltem Wasser abkühlt,
Ammoniakgas ein, kühlt ab und löst den d
krystallinischen Niederschlag in gelinder
pfropften Gefäss wieder auf. Beim nach
schiessen dann grosse Krystalle von der O
welche reguläre Oktaëder und so zerfress
Flächen wie die bekannten treppenförmigen

Die Verbindung besteht, soweit ihre E
genaue Bestimmung zuliessen, aus 2ZnCl +
giebt an der Luft Ammoniak ab, wird matt,
und zerfliesst endlich.

---

6) Ueber Willemit und Tephroit.

Die Schwankungen in den Analysen dieser beiden Mineralien liessen erwarten, dass man nicht immer frisches Material dazu verwendet hatte. Da W. G. Mixter selbst unveränderte Stücke aus der Grube Mine Hill (Grfsch. Sussex, New-Jersey) entnommen hatte, unterwarf er sie der Analyse. (Sill. Amer. Journ., Septbr. 1868, No. 137.)

1) *Ein apfelgrüner Willemit* von 4,16 spec. Gew. bei 17° C. Härte = 5,5. Begleiter desselben Franklinit, Rothzinkerz und Kalkspath. Er hatte die Zusammensetzung:

S̈i	27,43	27,36
Żn	66,83	—
Ṁn	5,69	5,78
Ḟe	0,06	0,06
Ṁg	Spur	—
Glühverlust	0,18	0,18
	100,19	

2) *Ein honiggelber Willemit* in hexagonalen Krystallen eingebettet in sehr krystallinischem Kalkstein. Durchsichtig bis durchscheinend. Spec. Gew. = 4,11. Härte = 5,5. Begleiter Rothzinkerz und Franklinit.

Zusammensetzung:

S̈i	27,75	28,09
Żn	58,05	57,62
Ṁn	12,62	12,57
Ḟe	0,49	0,74
Ṁg	1,15	1,12
Glühverlust	0,28	0,28

3) *Tephroit.* Grosse aschgraue Massen, theilweis deutlich nach einer Richtung spaltbar. Enthält eingesprengt Rothzinkerz und blassgrünen Willemit. Spec. Gew. = 4. Härte = 5,5. Leichter schmelzbar als die vorigen zu schwarzem Glas. Zusammensetzung:

S̈i	29,42	29,46
Żn	7,36	—
Ṁn	57,55	57,07
Ḟe	0,89	0,84
Ċa	2,51	2,52
Ṁg	2,49	2,51
Glühverlust	0,27	—

Es zeigte sich also, dass beide Minerali
erhältniss der Basen zur Kieselsäure = 1
ich der Willemit durch den hohen Mangan
ndern Fundorten, unterscheidet, und das
Breithaupt's ursprünglichem Mineral ä
timmte.

---

7) Analysen von spitzbergischen G

Zur vollständigeren Bestimmung der
chen Expedition nach Spitzbergen heimge
at G. Lindström quantitative Analysen
macht. (Oefvers. af Akad. Förh. 24, 1867, N

Aus diesen entnehmen wir, dass dar
n denen genau gleiche Aequivalente Ċa
ollkommene Dolomite vorkommen (von ei
Schoolpoint und von Hekla Hook in de
erner dass der Kalkschiefer von Saurie H
Bitumengehalt besitzt. Endlich führen
iniger Analysen an.

Ein *Hyperit* von den Gänseinseln im E

Kieselsäure	49
Kalkerde	8
Talkerde	5
Thonerde	14
Eisenoxyd	14
Titansäure	2
Manganoxydul	0
Glühverlust	1
Alkalien (aus dem Verlust)	1

Ein Coprolithlager von Saurie Hook,
chthyosaurus führt, enthielt:

Kalkerde	42,67
Eisenoxydul	0,56
Phosphorsäure	23,49
Talkerde	Spur
Fluor	0,86
Chlor	Spur
Schwefelsäure	Spur
Feuerfester Rückstand	16,01
Wasser, Kohlensäure, Bitumen	16,39
	100,0

Ein Sphärosiderit von Agardhs Berg (mächtige Lager) stand aus:

$\dot{Fe}\ddot{C}$	51,30
$\dot{Ca}\ddot{C}$	6,95
$\dot{Mg}\ddot{C}$	15,36
$\dot{Ca}\dddot{S}$	0,22
$\dot{Ca}_3\dddot{\dot{P}}$	1,85
$\ddot{Fe}(\ddot{Al})$	1,35
Feuerfester Rückstand	21,07 (nach der Auflösung)
Chlor	Spur
Bitumen und Feuchtigkeit	1,90
	100,00

8) Ueber Sussexit.

Dieses neue Mineral findet sich nach G. J. **Brush** in :m Franklinit-Gang auf Mine-Hill, Grfsch. Sussex (New- :rsey), und ist begleitet von Franklinit, Willemit, Tephroit, alkspath, Rothzinkerz, Manganit und Manganspath (?). ill. Amer. Journ. 1868, Septbr., No. 137.)

Structur faserig, bisweilen spaltbar nach einer Richtung. arbe weiss mit gelblichem oder röthlichem Stich. Durch- :heinend, seiden- bis perlglänzend. Härte etwas über 3. Spec. ew. = 3,42.

Im Kolben erhitzt färbt es sich dunkler und giebt neu- ales Wasser, welches mit Salzsäure versetzt Curcumapapier ithet. Schmilzt leicht in Kerzenflamme; vor dem Löthrohr iebt es im Oxydationsfeuer eine schwarze krystallinische asse und färbt die Flamme stark gelbgrün, mit Phosphor- ılz eine amethystfarbige Perle, die im Reductionsfeuer farb- ıs wird.

In Salzsäure löst es sich unter ein wenig Chlorentwick- ıng, die Lösung reagirt auf Borsäure, Manganoxydul, lagnesia und spurenweis Zink und Natron.

Die quantitative Analyse wurde so angestellt: Die salz- aure Lösung mit überschüssigem essigsauren Natron ver- etzt wurde mittelst Brom vom Mangan befreit und das usgeschiedene Manganoxydhydrat für sich gelöst und als ımmoniak-Phosphat gefällt, als Pyrophosphat gewogen. Die Borsäure bestimmte man als Kaliumborfluorid, die Magnesia

gewöhnlich. Das Wasser durch Glühen mit üb
nesia.

Das Resultat der Analyse war im Mittel

Borsäure	31,89
Manganoxydul	40,10
Magnesia	17,03
Wasser	9,59
	98,61
Verlust	1,39

Den Verlust als Borsäure genommen und
lt ein wenig herabgesetzt (auf 8,93, wi
heren Stücken ergab), lässt sich aus obige
nel $\dot{R}_2\ddot{B} + \dot{H}$ ableiten. Der Vf. zieht es vor

$$(\dot{M}n,\dot{M}g)^{2}/_{3}\dot{H}^{1}/_{3}\ddot{B}$$

chreiben.

Da der Sussexit dem Szaibelyit in vielen
ht und die Analyse des letzteren als Magnes
nahe auf die allgemeine Formel $(\dot{R}_{\frac{2}{3}},\dot{H}$
veränderten Coëfficienten für $\dot{R}$ und $\dot{H}$,
n beide unter die Rubrik Borsäure, $\dot{H}_3\ddot{B}$, ge

---

eber Bestimmung der Phosphorsäure mit W

Diese von Chancel vorgeschlagene u
denen Seiten als unbrauchbar verworfene
drianasz, Assistent im Laboratorium vo
; in Amsterdam, einer neuen Prüfung un
ei genauer Befolgung der von Chancel ge
ften in den Resultaten ganz genau und in de
em gefunden. Der Vf. zieht es vor, die F
e auszuführen und 24 Studen stehen zu las
Bei Anwesenheit von Eisenoxyd oder Thon
nntlich in den Niederschlag von phospho
oxyd eingehen, löst man den Niederschlag
das Wismuth durch Schwefelwasserstoff, s
etwas Citronensäure, um Eisenoxyd und
t zu erhalten, und fällt dann die Phosph
oniak und Magnesiamixtur. (Scheikundige
J. W. Gunning I, No. 1, p. 37.)

XLVI.

Fortgesetzte Untersuchungen über die Zusammensetzung des Aeschynits.

Von

R. Hermann.

Kürzlich hat Marignac eine Analyse des Aeschynits
tgetheilt, wobei er als Zusammensetzung dieses Mine-
s fand:

Zinnsäure	0,18
Metallsäuren	51,45
Thorerde	15,75
(Ċe, L̇a, Ḋi)	24,09
Yttererde	1,12
Eisenoxydul	3,17
Kalkerde	2,75
Glühverlust	1,07
	99,58

Dabei bemerkt aber Marignac in Betreff der Thorerde,
ss die von ihm gefundene Quantität um 3 p.C. erhöht und
e gleiche Menge von Ceroxyden abgezogen werden müsse,
nn man annehme, dass die unterschwefligsaure Thorerde
1200 Th. Wasser löslich sei. Da dieser Umstand bei mei-
r Analyse des Aeschynits berücksichtigt wurde, so lassen
h unsere Analysen nur vergleichen, nachdem diese Cor-
tur ausgeführt wurde. Demnach hätten wir erhalten:

	Marignac	Sauerstoff		Nach meinen Versuchen	Sauerstoff	
Zinnsäure	0,18	—		—	—	
Metallsäuren	51,45	—		47,35	—	
Thorerde	18,75	2,22		22,91	2,77	
(Ċe, L̇a, Ḋi)	21,09	3,06		15,96	2,32	
Yttererde	1,12	0,22	7,18	5,30	1,05	7,89
Eisenoxydul	3,17	0,70		6,00	1,33	
Kalkerde	2,75	0,78		1,50	0,42	
Glühverlust	1,07	—		1,70	—	
	99,58			100,72		

Aus vorstehenden Analysen des Aeschynits ergiebt sich
Betreff der basischen Bestandtheile dieses Minerals, dass
arignac ganz dieselben Substanzen gefunden hat, wie ich.

Vas die Schwankungen in Betreff ihrer Quant
› sind dieselben grösstentheils eine Folge vo
'ertretungen und kommen daher nicht weiter ir

Dagegen bestehen noch bedeutende Differen
en Ansichten über die Natur und Zusammense
.eschynit enthaltenen Metallsäuren.

Nach meiner Ansicht bestehen diese Säuren,
'itansäure, aus Säuren des Ilmeniums und Niobi
usammensetzung $\bar{\dot{I}}l$ und $\tilde{N}b$. Nach Marignac
.eschynit ausser Titansäure nur Niobsäure, wel
'ormel $\ddot{\tilde{N}}b$ giebt und als identisch betrachtet m
es Columbits, die nach meinen Versuchen nach
ἰ zusammengesetzt ist.

Um diese Differenzen aufzuklären, habe ich
äuren des Aeschynits einer neuen Untersuc
vorfen.

Eine grössere Quantität dieser Säuren, die
erholtes Schmelzen mit saurem schwefelsauren
vaschen und Glühen erhalten worden waren,
Kalihydrat geschmolzen und die Schmelze mit
andelt. Dabei bildete sich eine trübe Lösung,
aures titansaures Kali absetzte. Dasselbe wurd
chwefelsauren Kali geschmolzen, in Wasser g
'itansäure durch Ammoniak gefällt.

Die klare alkalische Lösung wurde in m
tark angesäuertes Wasser gegossen, wobei ma
ass die Säure im Ueberschuss blieb. Dabei
'itansäure gelöst, die, nach dem Abfiltriren
chlags, durch Ammoniak gefällt wurde. Die d
ünnte Salzsäure gefällte Säure wurde in Flus
nd mit ihrem Aequivalente Fluorkalium ver
chied sich eine geringe Menge Kalium-Silicic
em aber keine Spur von Kalium-Tantalfl
engt war.

Die saure Lösung der Fluoride wurde jet
nd vollständig auskrystallisirt.

Die so erhaltenen Fluoride wurden in ihr
ewichte reinem heissen Wassers gelöst. Be

ldete sich eine grosse Menge eines in zarten perlmutter-änzenden Blättchen krystallisirten Salzes No. 1.

Nach dem Eindampfen der von diesem Salze abgegosse-n Flüssigkeit bildete sich jetzt eine noch grössere Menge ies anderen, ebenfalls in zarten perlmutterglänzenden Blätt-en krystallisirten Salzes No. 2. Diese Salze wurden jetzt her untersucht.

Zusammensetzung des Salzes No. 1.

Dieses Salz war ein Doppelsalz von $KFl + TiFl_2 + \dot{H}$ t $KFl + RFl_2 + \dot{H}$; $R = (Il, Nb)$.

Die Analyse wurde wie folgt ausgeführt:

100 Th. gaben 5,91 Th. Wasser.

100 Th. mit Schwefelsäure eingedampft hinterliessen ein lz, das nach dem Lösen in Wasser und nach Zusatz von erschüssigem Ammoniak einen Niederschlag gab, der mit hlensaurem Ammoniak geglüht 38,00 Th. Metallsäuren iterliess. Nach dem Verdampfen der Flüssigkeit und hmelzen des rückständigen sauren Salzes mit überschüssi-n kohlensauren Ammoniak blieben 60,42 Th. schwefel-ires Kali.

100 Th. des Salzes wurden in Wasser gelöst, die Lösung t salzsaurem Kalk und hierauf mit Ammoniak im Ueber-iuss versetzt. Um die Bildung von kohlensaurem Kalk zu hüten, wurde die Flüssigkeit vor dem Filtriren mit Essig-ire neutralisirt, worauf der Niederschlag ausgewaschen l geglüht wurde. Man erhielt dabei ein Gemenge von iorcalcium und Metallsäuren. Nach Abzug der letzteren eb eine Menge von Fluorcalcium, dessen Aequivalent an ior 39,58 Th. betrug.

Es waren also aus 100 Th. des Salzes No. 1 erhalten rden:

Wasser	5,91
Metallsäuren . . .	38,00
Schwefelsaures Kali	60,42 = 27,12 Kalium
Fluor	39,58

27,12 Th. Kalium brauchen 12,97 Th. Fluor um Fluor-lium zu bilden. Diese abgezogen von 39,58 Th. Fluor, iben 26,28 Th. Fluor für die Metallfluoride. Hieraus er-

giebt sich, dass sich das Fluor des Fluorkali
Fluor der Metallfluoride verhält wie 12,97 : 26,
1 : 2,02, also fast genau wie 1 : 2. Die in diese
haltenen Metallfluoride sind daher, da in solche
Fluoriden stets 1 At. Kalium auf 1 At. Metall en
nach der Formel RFl_2 zusammengesetzt, woraus
auch die Säuren, aus denen diese Fluoride darge
waren, die Formel RO_2 hatten.

Daher lässt sich auch das At.-Gew. dieser
und das des darin enthaltenen Metallgemisch
Quantitäten des gefundenen schwefelsauren Ka
Metallsäuren leicht berechnen, nach der Formel:

$$60{,}42 : 38{,}00 = 1088{,}8 : x,$$

und hieraus $x = 684{,}7$.

Da nun in 1 At. der Metallsäuren 2 At. Sa
halten sind, so beträgt das At.-Gew. des Met
$684{,}7 - 200 = 484{,}7$.

Nimmt man an, dass in diesem Metallgem
Titan und 1 At. (Nb,Il) enthalten waren, so betr
Gew. des Gemisches von Ilmenium und Niobium
$969{,}4 - 303{,}7 = 665{,}7$ und diese Zahl entsprich
menge von 1 At. Niobium und 4 At. Ilmenium, de

$$\frac{(713{,}6 + 2618{,}8)}{5} = 666{,}5.$$

Die Zusammensetzung des Salzes No. 1 entsp
der Formel: $KFl + (Ti_{1/2}Nb_{1/10}Il_{2/5})Fl_2 + \dot{H}$.

Diese Formel giebt:

			Ber.	Gef.
$^1/_2$Ti	151,85			
$^1/_{10}$Nb	71,36	485,09	27,19	26,91
$^2/_5$Il	261,88			
1K		488,85	27,34	27,12
3Fl		701,40	39,18	39,58
1$\dot{H}$		112,50	6,29	5,91
		1787,84	100,00	99,52

Zusammensetzung des Salzes No. 2.

Nach derselben Methode, wie vorstehend angegeben, urden aus 100 Th. dieses Salzes erhalten:

Wasser	5,83	
Metallsäuren . . .	44,25	
Schwefelsaures Kali	55,166	= 24,766 Kalium
Fluor	35,20	

At.-Gew. der Metallsäuren nach Kalium 873,3.

24,766 Kalium brauchen 11,84 Fluor um Fluorkalium ι bilden. Diese abgezogen von 35,20 Fluor bleiben 23,36 luor für die Metallfluoride. Die Proportion des Fluors im luorkalium zu dem Fluor in den Metallfluoriden ist daher ι,84 : 23,36 oder wie 1 : 1,973, mithin sehr nahe wie 1 : 2. iese Proportion beweist, dass auch die in dem Salze No. 2. ıthaltenen Metallfluoride nach der Formel RFl_2 zusammen- ɜsetzt waren und dass mithin die Metallsäuren, aus denen eses Fluorid bereitet worden war, 2 At. Sauerstoff enthiel- n und nach der Formel RO_2 zusammengesetzt waren. Da ın das At.-Gew. dieser Metallsäuren zu 873,3 gefunden urde, so beträgt das At.-Gew. des Metallgemisches 673,3. ieses Gemisch besteht demnach aus: 1 At. Niobium und At. Ilmenium, denn:

$$\frac{(713{,}6 + 1309{,}4)}{3} = 674{,}3.$$

Das Salz No. 2 war daher nach der Formel:

$$KFl + (Nb_{1/3}Il_{2/3})Fl_2 + \dot{H}$$

usammengesetzt. Diese Formel giebt:

		Ber.	Gef.
$^1/_3$Nb $^2/_3$Il	674,3	34,10	34,116
1K	488,8	24,73	24,766
3Fl	701,4	35,48	35,200
1$\dot{H}$	112,5	5,69	5,830
	1997,0	100,00	99,912

Nach diesen Untersuchungen wurden als Zusammen- etzung von 100 Th. der Metallsäuren des Aeschynits ge- unden:

...rch zu wenig und die der Thorerde, die dabei zu viel ...n wurde, auf ungefähr 3 p.C.

Es bleibt jetzt noch übrig, die Differenzen schärfer ins ...u fassen, die noch in Betreff der Natur und der Zu...setzung der Aeschynitsäuren zwischen Marignac ...r bestehen. Dieselben betreffen:

1. Die Proportion von Titansäure und den anderen Me...en.
2. Das Vorkommen von Ilmensäure im Aeschynit.
3. Die Zusammensetzung der titanfreien Kalium-Metall-...
4. Das spec. Gew. der Aeschynitsäuren.
5. Die Formel des Aeschynits.

Ad 1. Marignac erhielt aus 100 Th. Aeschynit ...1,45 Th. Metallsäuren. 100 Th. der letzteren zerfielen bei ...edener Behandlung bei 4 Versuchen in:

	a.	b.	c.	d.	Mittel
Titansäure	44,4	43,7	39,8	41,6	42,75
Andere Metallsäuren .	55,6	56,3	60,2	58,4	57,25
	100,0	100,0	100,0	100,0	100,00

Ich erhielt aus 100 Th. Aeschynit 47,35 Th. Metallsäu...n und diese bestanden in 100 Th. aus:

Titansäure	39,5
Andere Metallsäuren .	60,5
	100,00

Dazu habe ich aber bereits bemerkt, dass ich wegen des ...itansäuregehalts der Thorerde ungefähr 3 p.C. Titansäure ...u wenig erhalten habe. Nach dieser Correctur würde also ...ie Quantität der Metallsäuren in 100 Th. Aeschynit 50,35 Th. ...etragen haben, wodurch sich die Proportion der Titansäure ...u den anderen Metallsäuren wie folgt stellt:

Titansäure	43,11
Andere Metallsäuren .	56,89
	100,00

Eine solche Proportion entspricht dem Mittel der von ...larignac gefundenen Menge von Titansäure und der ande...en Metallsäuren, wodurch diese Differenz gehoben ist.

Ad 2. Das Vorkommen von Ilmensäure im Aeschynit ...isst sich leicht durch die Zinnprobe nachweisen. Wenn

man das Hydrat von 4 Gran dieser Säure mit 240 Gran starker Salzsäure, mit dem spec. Gew. von 1,19, in einem kleinen Glaskolben vermischt, 10 Gran Zinnfolie zusetzt und so lange erhitzt, bis das Zinn grösstentheils gelöst ist, so erhält man nach Zusatz von Wasser eine blaue Lösung, die aber beim Filtriren ihre blaue Farbe augenblicklich verliert und braun wird. Diese Reaction beweist, dass die Säure des Aeschynits grösstentheils aus Ilmensäure besteht, der nur wenig Niobsäure beigemengt ist. Reine niobige Säure, deren Darstellung bei Gelegenheit meiner Untersuchung der Columbite ausführlich angegeben wurde, giebt unter obigen Umständen eine intensiv blaue Lösung, die weder beim Filtriren noch beim Stehen an der Luft braun wird, sondern nach und nach und erst nach längerer Zeit farblos wird. Marignac hat früher angegeben, dass er bei der Zinnprobe niemals eine braune Färbung der Lösungen bemerkt habe, was seinen Grund darin hatte, dass Marignac zu diesen Versuchen zu schwache Salzsäure verwandte. Gegenwärtig hat aber Marignac ebenfalls gefunden, dass die von ihm für reine Niobsäure gehaltenen Substanzen bei Anwendung von starker Salzsäure bei der Zinnprobe braune Lösungen gaben, wodurch ihr Gehalt an Ilmensäure erwiesen ist.

Ad 3. Marignac bereitete mit Aeschynitsäure, die zuvor möglichst vollständig von Titansäure befreit worden war, Kalium-Metallfluorid, indem er das Hydrat der Säure in überschüssiger Flusssäure löste, ihr Aequivalent Fluorkalium zusetzte und successiv krystallisiren liess. Das erhaltene Salz wurde in reinem Wasser gelöst und umkrystallisirt. Dabei wurde ein blättriges Salz erhalten, von dem 100 Th., im zuvor entwässerten Zustande, gaben:

Schwefelsaures Kali .	61,55
Metallsäuren	47,24

Diese Proportion entspricht offenbar einer Verbindung, die nach der Formel:

$$2KFl + R_2Fl_3 + 2\dot{H},$$

zusammengesetzt war.

Aber bei der Darstellung dieses Salzes sind verschiedene Umstände zu berücksichtigen.

Das mit KFl verbundene Molekül RFl_2 hat nämlich
osse Neigung, sich beim Krystallisiren aus saurer Lösung
die Moleküle R_2Fl_3 und RFl_3 zu zerlegen. Man erhält
her bei successiver Krystallisation dieser Salze aus saurer
isung, so lange noch Titanfluorid vorhanden ist, zuerst ein
lz No. 1, welches nach der Formel: $KFl + RFl_2 + \dot{H}$
= (Ti,Nb,Il) zusammengesetzt ist. Hierauf krystallisiren
lze No. 2 und No. 3 von verschiedener Form, theils blätt-
r, theils kurz prismatisch, die Gemenge verschieden zu-
mmengesetzter Salze sind. Aus der sauren Mutterlauge
ystallisirt zuletzt ein Salz No. 4 in langen nadelförmigen
ismen, welches die Zusammensetzung $3KFl + 2RFl_3 +$
IFl hatte.

Als ich obiges Gemenge der Salze No. 2 und No. 3 in
inem Wasser löste und krystallisiren liess, so erhielt ich
ättrige Krystalle von denen 100 Th. gaben:

Wasser	6,75
Metallsäuren	43,10
Schwefelsaures Kali .	57,45

100 Th. des wasserfreien Salzes würden also gegeben
iben:

Schwefelsaures Kali .	61,60
Metallsäuren	46,22

Dieses Salz hatte also offenbar eine ganz ähnliche Zu-
mmensetzung, wie das von Marignac erhaltene und war
iher ebenfalls nach der Formel: $2KFl + R_2Fl_3 + 2\dot{H}$ zu-
mmengesetzt. Es lässt sich also jetzt leicht einsehen, wie
arignac sowohl, wie ich selbst, aus Aeschynitsäuren von
r Zusammensetzung RO_2 ein Fluorid bekommen konnten,
s nach der Formel $2KFl + R_2Fl_3 + 2\dot{H}$ zusammengesetzt
ar. Das Molekül RFl_2 hatte sich nämlich in die Moleküle
$_2Fl_3 + RFl_3$ zerlegt. Ersteres bildet mit KFl schwerlös-
chere Verbindungen, welche zuerst krystallisiren, letzteres
agegen leichter lösliche, welche in der sauren Mutterlauge
leiben.

Um daher die Verbindung $KFl + RFl_2 + \dot{H}$ zu erhalten,
üssen die titanfreien Salze vollständig aus der sauren Lö-
ung auskrystallisirt werden. Hierauf löse man sie zusammen

an das spec. Gew. eines solchen Gemenges zu 4,542, wie aus nachstehender Berechnung hervorgeht:

$$0,50 \cdot 4,3 = 2,150$$
$$0,50 \cdot 4,785 = 2,392$$
$$1,00 = 4,542$$

5. Untersuchen wir jetzt noch wie sich die Zusammensetzung des Aeschynits nach Marignac's Analyse gestaltet, aber unter der Voraussetzung, dass die Aeschynitsäuren nach der Formel RO_2 zusammengesetzt waren.

Marignac erhielt aus dem Aeschynit 51,45 p.C. Metallsäuren. 100 Th. derselben gaben im Mittel 42,75 Titansäure und 57,25 Th. andere Metallsäuren.

51,45 Th. Aeschynitsäuren würden also bestehen aus

Titansäure	20,99
Andere Metallsäuren .	30,46
	51,45

Das nach der Formel $2KFl + R_2Fl_3 + 2\dot{H}$ zusammengesetzte Fluorid gab:

Metallsäuren	47,24
Schwefelsaures Kali .	61,55

Hiernach berechnet sich das At.-Gew. der Metallsäuren zu 670,9 und das des Metallgemenges zu 685,4. Das At.-Gew. der Metallsäuren mit 2 At. Sauerstoff beträgt demnach 685,4. In 30,46 Th. dieser Metallsäuren sind daher 6,87 Th. Sauerstoff enthalten.

Der Aeschynit besteht daher aus:

		Sauerstoff		Proportion
Zinnsäure	0,18	0,04		
Titansäure	20,99	8,33	15,25	2,12
Andere Metallsäuren . .	30,46	6,88		
Thorerde	18,75	2,22		
(Ce, La, Di)	21,09	3,06		
Yttererde	1,12	0,22	7,18	1
Eisenoxydul	3,17	0,70		
Kalkerde	2,75	0,78		
Glühverlust	1,07	—		
	99,58			

Marignac's Analyse des Aeschynits führt also, ebenso wie meine, bei der Annahme, dass die in diesem Minerale

Der Tschewkinit von Miask hat folgende Charaktere: Amorph. Schwarz. Undurchsichtig. Bruch ausgezeichnet glatt und flachmuschlig. Bruchflächen stark glänzend, von Glasglanz. Pulver dunkelbraun. Härte 5,5. Spec. Gew. 4,55.

Die Analyse des Tschewkinits von Coromandel habe ich ganz so wie die des Tschewkinits von Miask ausgeführt.

Das ausgeglühte Mineral wurde von Salzsäure vollständig zersetzt, wobei sich Kieselsäure gallertartig ausschied.

Die salzsaure Lösung wurde durch Ammoniak gefällt und der geglühte Niederschlag mit Kalihydrat geschmolzen, wobei sich Thonerde löste.

Der von der Thonerde getrennte Ammoniakniederschlag wurde in Salzsäure gelöst, die Lösung auf 1 Th. der Oxyde mit 100 Th. Wasser verdünnt und mit überschüssigem unterschwefligsauren Natron gekocht. Dabei fiel ein Niederschlag, der nach dem Glühen 30,93 p.C. vom Gewicht des Minerals wog, also viel mehr betrug, als die darin enthaltene Titansäure. Dieser Niederschlag wurde in Hydrat verwandelt, dasselbe noch nass in wenig Salzsäure gelöst, mit der 100fachen Menge Wasser verdünnt und mit der 4fachen Menge vom Gewicht der Oxyde krystallisirtem oxalsauren Ammoniak versetzt.

Dabei wurde titanhaltige Thorerde abgeschieden, während der grösste Theil der Titansäure als kleesaure Ammoniak-Titansäure gelöst blieb.

Die titanhaltige Thorerde wurde geglüht, in Schwefelsäure gelöst, die neutrale Lösung mit viel Wasser verdünnt und gekocht. Dabei wurde thorerdehaltige Titansäure abgeschieden, während der grösste Theil der Thorerde gelöst blieb und durch Ammoniak gefällt wurde.

Die so abgeschiedene reine Thorerde gab mit Schwefelsäure ein in kaltem Wasser leicht lösliches Salz, dessen concentrirte Lösung beim Erwärmen schwefelsaure Thorerde krystallinisch absetzte.

Die Lösung des schwefelsauren Salzes hatte einen rein zusammenziehenden Geschmack. Gegen Reagentien verhielt sich diese Lösung wie folgt: Kleesaures Ammoniak bewirkte

einen weissen Niederschlag, der sich in einem Ueberschusse des Fällungsmittels nicht löste.

Mit Kaliumeisencyanür entstand ein weisser Niederschlag.

Gallusgerbsäure bewirkte *keine* Fällung.

Die geglühte Erde wurde selbst von Schwefelsäure nur schwierig und langsam gelöst. Das beste Lösungsmittel war saures schwefelsaures Ammoniak.

Als Resultat der Analyse des Tschewkinits von Coromandel wurde erhalten:

	Nach meinen Versuchen		Nach Damour
Kieselsäure . . .	19,63		19,03
Titansäure	19,00		20,80
Thorerde	14,40		
Cerbasen	23,10	40,50	38,38
Yttererde	3,00		
Eisenoxydul . . .	9,02		7,96
Kalk	4,67		4,40
Talkerde	1,48		0,27
Manganoxydul . .	0,25		0,38
Thonerde	4,29		7,72
Glühverlust . . .	1,16		1,30
	100,00		100,24

Der Tschewkinit von Miask enthielt nach meinen Versuchen:

Kieselsäure	20,68
Titansäure	16,07
Thorerde	20,91
Cerbasen	22,80
Yttererde	3,45
Eisenoxydul	9,17
Kalk	3,25
Manganoxydul . . .	0,75
Uranoxydul	2,50
Glühverlust	0,42
	100,00

Aus einer Vergleichung dieser Analysen ergiebt sich, dass das Mineral von Coromandel in der That grösstentheils aus Tschewkinit besteht. Demselben ist aber noch ein anderes Mineral in wechselnder Menge beigemengt, das durch einen Gehalt an Thonerde und durch grössere Durchsichtig-

it charakterisirt wird. Wegen dieser Beimengung lässt
h die Formel des Tschewkinits von Coromandel nicht
rechnen.

XLVIII.

Laxmannit, ein neues Mineral.

Bei erneuter Durchmusterung der Krystalldrusen von
resowsk, aus denen Berzelius den Vauquelinit entnahm
d untersuchte, fand A. E. Nordenskjöld (Oefvers. of Akad.
rhandl. **24**, 1867, No. 10, p. 655), dass darin einige mess-
re Krystalle desselben sassen. Als er aber, um über die
entität sicher zu sein, zuvor eine Analyse derselben vor-
hm, zeigte es sich, dass in ihnen nicht blos Chromsäure,
ndern auch Phosphorsäure enthalten war, wovon Berzelius
seiner Analyse nichts angiebt. Der Vf. betrachtet daher
ese Krystalle als ein neues Mineral und nennt dies *Lax-
nnit*, nach dem durch seine sibirischen Reisen bekannten
rofessor, der wahrscheinlich zuerst die Aufmerksamkeit auf
s Vorkommen bei Beresowsk lenkte.

Behufs der Analyse löste der Vf. das Mineral theils in
lzsäure, theils in Salpetersäure, fällte im ersten Fall das
lei durch Zusatz von Alkohol als Chlorblei, im zweiten Fall
rch Schwefelsäure. Das salzsaure Filtrat wurde vom
upfergehalt durch unterschwefligsaures Natron, das sal-
etersaure durch Schwefelwasserstoff befreit. Aus beiden
urde nachher auf gleiche Weise durch Ammoniak ein Ge-
enge von Phosphorsäure und Chromoxyd nebst eine Spur
isenoxyd ausgefällt und dasselbe mit einem Gemisch von
ohlensaurem und salpetersaurem Kali geschmolzen. Die
ässerige Lösung dieser Schmelzen, vom Eisenoxyd abfiltrirt,
urden zur Abscheidung der Phosphorsäure verschieden be-
andelt, die aus der salzsauren Lösung erhaltene wurde nach
er Reduction der Chromsäure mit molybdänsaurem Ammo-
iak, die aus der salpetersauren Lösung erhaltene sogleich
mit schwefelsaurem Magnesia-Ammoniak gefällt, während der
molybdänsaure Niederschlag für sich ebenfalls mit Magnesia-

eit Im Axenverhältniss des Monazits ($\dot{R}_3\ddot{P}$) a : b : $^3/_2$c = : 0,7462 : 1,3181 und Laxmannits ($\dot{R}_3\left\{\begin{matrix}\ddot{P}\\ \ddot{C}r_2\end{matrix}\right.$) a : b : c = : 0,[illegible]40 : 1,3854.

Die weiteren Eigenschaften des Laxmannits sind folgende: Er bildet einige Linien dicke Krystallindividuen oder krystallinische Massen, als Ausfüllung von Drusen, deren Wände mit kleinen dunkelgrünen glitzernden Krystallen bedeckt sind. Bruch krystallinisch, derb oder erdig. Farbe dunkel oliven- bis pistaziengrün und grau. Pulver hell-pistaziengrün. Härte = Kalkspath. Spec. Gew. = 5,77 bei 16°.

Im Kolben giebt das Mineral ein wenig Wasser, auf Kohle schmilzt es zu schwarzer Perle, mit Borsäure und Eisendraht Reaction auf Phosphor, mit Phosphorsalz grüne Perle. Mit Soda und Salpeter Chromsäure-Reaction. Mit Soda auf Kohle entstehen graue und kupferfarbige Metallkugeln.

Die Krystalle sind sehr kurz abgeschnittene monoklinische Prismen keilförmigen Aussehens mit scharfen Kanten, einige Flächen sind rund und gebogen, also unmessbar. Im Allgemeinen sind die Krystalle sehr flächenreich, darunter vorherrschend die Flächen des Prismas und des orthodiagonalen Domas. Axenverhältniss a : b : c = 1 : 0,7400 : 1,3854. Winkel zwischen Klinodiagonale und Hauptaxe 69° 46′.

XLIX.

Mineralanalysen.

Von der aufgelassenen Grube bei Westanå in Schonen (Schweden) hat C. W. Blomstrand eine Anzahl zum Theil neuer Mineralien untersucht (Oefvers. af Akad. Förhandl. 25, 1868, No. 3 u. 4, p. 197).

Bei der Analyse der Phosphate beobachtete der Vf. die Mangelhaftigkeit der bis jetzt üblichen Methoden zur Scheidung der Thonerde von der Phosphorsäure, insofern aus der

auren ammoniakalischen Lösung die Phosphor
ändig fällt und eben so unbefriedigend ist d
iche Methode, bei welcher die Thonerde ni
horsäure wird und die Lösung noch ph
rde enthält. Nur mittelst Molybdänsäure
Umständen eine scharfe Bestimmung de
, gleichwohl bringt diese Methode anderw
quemlichkeiten mit sich.

) *Berlinit,* ein neues Mineral, $2\ddot{A}l\ddot{\ddot{P}} + \dot{H}$.

Derbe Massen von graulicher oder blassrose
farblos. Bruch uneben. Durchscheinen
n Wasser und brennt sich vor dem Löthro
nelzen. Gleicht dem Quarz, giebt aber
nit Kobaltlösung. Von Säuren kaum an
lzenden Alkalien sehr leicht, die Schmel
r. Härte = nahezu der des Quarzes.
Kommt sparsam vor in Quarz, von dem
einen schmalen Streifen Lazulith geschied
Die Analyse ergab

$\ddot{\ddot{P}}$	54,45	54,73	54,57
$\ddot{A}l$	40,07	—	40,09
$\ddot{F}e$	0,25	—	—
$\ddot{M}n$	Spur	—	—
$\dot{H}$	4,61	3,70	4,05
$\ddot{S}i$	—	0,48	—

) *Trolleït,* neues Mineral, $\ddot{A}l_4\ddot{\ddot{P}}_3 + 3\dot{H} =$

Derb, blassgrün, durchscheinend. Bruch eb
Gew. 3,10. Härte etwas geringer, Löthr
es Verhalten ebenso wie des vorigen Mine
ie selbständig in grösseren Massen, sonde
ängen neben anderen Phosphaten.
Zusammensetzung

					nach
$\ddot{\ddot{P}}$	46,27	46,87	45,98	46,49	[illegible]
$\ddot{A}l$	—	—	—	42,96	[illegible]
$\ddot{F}e$	—	3,02	2,22	2,96	
$\dot{C}a$	—	—	—	0,97	
$\ddot{S}i$	—	—	0,68	—	
$\dot{H}$	—	—	—	—	

3) *Augelith,* neues Mineral, $\ddot{A}l_2\ddot{\ddot{P}} + 3\dot{H}$.

Hat deutlich 3 Blätterdurchgänge, starken Perlmutter-
.nz, dasselbe Löthrohrverhalten wie die vorigen, giebt aber
hr Wasser. Farblos oder blassröthlich. Spec. Gew. 2,77.

Findet sich sehr spärlich in anderen Phosphaten einge-
ılossen, vielfach vermengt mit Kieselsäure in sehr wech-
nden Mengen. Die Analyse ergab nach Abzug der Kiesel-
le folgende Zusammensetzung im Mittel aus 4 Analysen

$\ddot{\ddot{P}}$	35,04
$\ddot{A}l$	49,15
$\ddot{F}e$	0,89
$\dot{M}n$	0,31
$\dot{C}a$	1,09
$\dot{H}$	12,85

4) *Attakolith,* neues Mineral.

Derb, undeutlich krystallinisch im Bruch. Lachsfarbig
aher der Name von ἀτταχέυς). Härte = 5. Schmilzt leicht
. braungelbem Glas und giebt mit Soda starke Mangan-
action. Von Säuren schwer zersetzbar. Spec. Gew. 3,09.

Zusammensetzung

					nach Abzug der $\ddot{S}i$ im Mittel	Sauerstoff
$\ddot{\ddot{P}}$	33,28	32,57			36,06	20,32
$\ddot{A}l$	28,06	26,26			39,75	15,20
$\ddot{F}e$	2,77	4,49			3,98	
$\dot{M}n$	7,10	7,54			8,02	5,82
$\dot{C}a$	—	12,04			13,19	
$\dot{M}g$	—	0,30			0,33	
$\dot{N}a$	—	—	0,41		0,45	
$\ddot{S}i$	8,26	8,94		$\dot{H}$	6,90	6,10

Daraus ergiebt sich die Formel $2(\dot{C}a\dot{M}n)_3\ddot{\ddot{P}} + \ddot{A}l_5\ddot{\ddot{P}}_2 + 6\dot{H}$
der wenn man die Kieselerde nicht für sich, sondern als
'honerdesilicat in Abzug bringt:

$$(\dot{C}a\dot{M}n)_3\ddot{\ddot{P}} + \ddot{A}l_2\ddot{\ddot{P}} + 3\dot{H}.$$

Fand sich nur in einem einzigen grösseren Klumpen und
nit verhältnissmässig wenig fremden Phosphaten verunreinigt.

5) *Kirrolith,* neues Mineral, $2\dot{C}a_3\ddot{\ddot{P}} + \ddot{A}l_2\ddot{\ddot{P}} + 3\dot{H}$.

Derb, von unebnem Bruch und blassgelb (*κιῤῥός*) von
Farbe. Härte = 5—6. Spec. Gew. = 3,08. Schmilzt leicht

zu weissem Email, mit Soda Manganreaction gebend. Zersetzt sich fein gepulvert durch Salzsäure nach langer Zeit.

Zusammensetzung:

$\ddot{\ddot{P}}$	39,17	39,36	
$\ddot{Al}$	—	21,02	
$\dot{C}a$	27,94	28,07	
$\dot{M}n$	—	2,14	
$\dot{F}e$	—	0,97	
$\dot{M}g$	—	0,20	
$\dot{P}b$	—	0,11	
$\dot{H}$	4,98	—	4,69
Unlösliches	—	4,60	

Vorkommen sehr selten, in kleinen Parthien eingesprengt mit einem hellblauen Phosphat, welches ein Gemenge von Lazulith mit einem Thonerdesilicat sein mag.

6) *Svanbergit*, $(\dot{C}a\dot{P}b)_3 + \ddot{Al}_3\dddot{S}_2 + 6\dot{H}$.

Gewöhnlich in körnigen Krystallaggregaten, selten deutlich auskrystallisirt. Begleiter Quarz oder Eisenglimmer. Spec. Gew. = 3,29. Blass honiggelb bis braunroth, durchscheinend. Kaum von Salzsäure, nur schwer von Schwefelsäure angreifbar. Giebt im Kolben Wasser von saurer Reaction und verliert in Weissgluth alle Schwefelsäure.

Nach Abzug von 2,01 p.C. Kieselsäure ist die Zusammensetzung:

$\ddot{\ddot{P}}$	15,70	16,33				
$\dddot{S}$	15,97	16,18	16,64	16,61	17,11	18,08
$\ddot{Al}$	34,95	35,29				
$\dot{C}a$	16,59	17,07				
$\dot{M}g$	0,24	—				
$\dot{F}e$	0,73	—				
$\dot{P}b$	3,82	—				
$\dot{H}$	12,21	—	11,75	11,90		

Nimmt man trotz der Schwankungen das Sauerstoffverhältniss von $\ddot{\ddot{P}} : \dddot{S} : \ddot{Al} : \dot{R} : \dot{H} = 5 : 6 : 9 :$ [illegible] so kommt man auf die obige Formel, die sich von der au[illegible] lysen berechneten Rammelsberg'schen [illegible] Menge Wasser unterscheidet. Der u[illegible] Natrongehalt in Igelström's Analyse [illegible] Grund, die beiden Mineralien zu trennen, [illegible]

·aubergiten selbst vom Horrsjöberg das Natron fast fehlt
ıd dafür Kalk eintritt. Beweis dafür eine Analyse des
r. Svensson mit folgendem Ergebniss

$\ddot{\text{P}}$	16,15
$\ddot{\text{S}}$	13,92
$\ddot{\text{A}}\text{l}$	39,57
$\ddot{\text{F}}\text{e}$	1,79
$\dot{\text{C}}\text{a}$	11,79
$\dot{\text{N}}\text{a}$	0,93
$\dot{\text{K}}$	0,43
$\dot{\text{H}}$	14,74

Unter den Silicaten hat der Vf. den *Cyanit* untersucht.
elcher in seinem Aeusseren ganz dem vom Horrsjöberg
leicht, aber in Westanå sehr sparsam vorkommt.

Zusammensetzung

$\ddot{\text{S}}\text{i}$	38,82
$\ddot{\text{A}}\text{l}$	58,93
$\ddot{\text{F}}\text{e}$	1,40
$\dot{\text{H}}$	1,37

7) *Westanit,* neues Mineral, $\ddot{\text{A}}\text{l}_2\ddot{\text{S}}\text{i}_3 + \dot{\text{H}}$.

Gewöhnlich in strahlig krystallinischen Massen, zu Zeiten
n gut ausgebildeten Krystallen, eingebettet in Pyrophyllit.
Ziegelroth. Härte 2,5. Brennt sich weiss und schmilzt nicht.
n Phosphorsalz schwache Eisenreaction. Von Säuren unangreifbar.

Zusammensetzung

			nach Abzug von 1,98 $\ddot{\text{A}}\text{l}\ddot{\text{P}}$
$\ddot{\text{S}}\text{i}$	42,53	42,91	43,44
$\ddot{\text{P}}$	1,15	51,92	—
$\ddot{\text{A}}\text{l}$	51,14		51,02
$\ddot{\text{F}}\text{e}$	1,01	1,56	1,30
$\dot{\text{H}}$	4,17	—	4,24

8) *Näsumit.*

Dieses früher vom Vf. im Kirchspiel Näsum gefundene
kreideweisse sehr weiche Mineral kommt auch in Westanå
vor in sehr geringer Menge mit dem oben beschriebenen
Attakolith.

ng

		nach Ab
		$\dddot{P}$ als
$\ddot{Si}$	48,79	50
$\dddot{P}$	2,41	-
$\dddot{Al}$	28,44	27
$\dddot{Fe}$	1,30	1
$\dot{Mn}$	0,34	0
$\dot{Ca}$	13,21	13
$\dot{H}$	4,21	4

mel

$\dot{R}\ddot{Si} + \dddot{Al}\ddot{Si}_2 +$

ich ein sehr spärli
dünnen Krystallta
n des manganhal
ergab die Zusam

$\ddot{Si}$	30,47
$\dddot{Al}$	30,45
$\dddot{Fe}$	15,00
$\dot{Mn}$	6,55
$\dot{Ca}$	3,54
$\dot{Mg}$	1,60
$\dddot{P}$	1,08
$\dot{H}$	7,35

nd der Formel

$\dot{R}_2\ddot{Si} + 3\dddot{Al}\ddot{Si} +$

ein braunrothes
kommendes Mine
bige Mischung v
ich allenfalls eine
Säuren angegriffe
ng:

$\dddot{P}$	15,55
$\ddot{Si}$	21,74
$\dddot{Al}$	32,96
$\dddot{Fe}$	2,91
$\dot{Ca}$	15,78
$\dot{Mg}$	0,16
$\dot{H}$	10,10

$\dot{Ca}_3\dddot{P} + 3\dddot{Al}\ddot{Si} +$

L.

Zur Kenntniss des Thalliums.

Als J. W. Gunning einen Flugstaub der Schwefelsäure-ıbrik von Ruhrort auf Thallium verarbeitete, machte er elegentlich der Reinigung des Chlorthalliums einige beach-ınswerthe Beobachtungen (Chem. News 1868, No. 433, p. 138).

Wenn das Thallium aus einer Lösung, welche arsenige äure und Arsensäure enthält, durch Salzsäure niederge-chlagen wird, so erhält man ein Präparat, welches arsen-altig ist. Löst man den Niederschlag in Schwefelsäure und eitet Schwefelwasserstoff ein, so bildet sich ein rothbraunes chwefelmetall, welches man bisher für ein höheres Thallium-ulfuret angesehen hat. Allerdings existirt ein solches, aber s ist sehr unbeständig und wird nicht, wie Böttger an-iebt, durch Zusatz von wenig unterschwefligsaurem Natron u Thalliumoxydulsalz erhalten, sondern nur wenn Thallium-xydulsalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Jenes rothbraune Schwefelmetall ist vielmehr nichts als in Gemenge oder auch eine molekulare Verbindung von Schwefelarsen mit Schwefelthallium. Denn wenn man es nit Natronlauge behandelt, so wird es in ein schwarzes Pulver verwandelt, und das Filtrat davon giebt bei Zusatz von Säure gelbes Schwefelarsen ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff, was doch geschehen müsste, wenn ein höheres Thalliumsulfuret beigemengt gewesen wäre.

Dieses rothbraune Schwefelmetall entsteht auch, wenn man ammoniakalische Lösung von Schwefelarsen mit ammo-niakalischer Lösung von Thalliumoxydulsalz vermischt.

Adriaanz hat 6 solcher Niederschläge untersucht und gefunden, dass derjenige, welcher aus saurer Lösung von arseniger Säure und Thalliumsulfat durch Schwefelwasser-stoff gefallen war, sich als Verbindung gleicher Aequivalente ansehen lässt.

				Ber. nach TlS,AsS_3
S	18,82	19,56	21,27	18,7
As	21,40	21,56	20,08	21,9
Tl	60,57	57,07	58,65	59,4

[illegible]

bra
gli
ann.

ungef

I
phate
viellei
phaten
Es wir
Zu

II.

[illegible] einige Koh[illegible]

Bei der [illegible] des sogena[illegible] [illegible] einige Beobachtungen [illegible] gemacht (Phil. Mag. [illegible] (Hexamm[illegible]

[illegible] Kobaltchlorür, [illegible] gewonnen, wenn [illegible] zusammen mit einem [illegible]keit [illegible] Wenn man z. B. je 15 T[illegible] werden.

altchlorür und übermangansaures Kali mit $6^1/_4$ Th. Am-
iakflüssigkeit (starke) in einer mit Kautschuckpfropfen
t zugebundenen Sodawasserflasche bei 70° etwa 20 Stunden
erhält, so bildet sich eine orangefarbige Lösung und ein
arzer Bodensatz (Mangan- und Kobaltsuperoxyd), auf
hen warzige Krystalle des Luteokobaltsalzes sitzen.
ere löst man in Wasser, welches etwas Salzsäure ent-
giesst die Lösung zu der abgegossenen orangegelben
ıg, setzt dazu noch das doppelte Volumen starker Salz-
und lässt sie 24 Stunden stehen. Nach dieser Frist hat
in gelber Bodensatz gebildet, den man auf dem Filter
alzsäure und schliesslich mit Weingeist abwäscht. Er
;t 71 p.C. von der theoretischen Menge des zu gewin-
n Luteosalzes.

ubstituirt man der oben angegebenen Quantität über-
ınsauren Kali 1 Th. Kalibichromat, so steigert sich die
ute auf 80 p.C. Luteosalz.

uch wenn gleiche Theile Kobaltchlorür und Braunstein
ıs doppelte Gewicht Salmiak mit dem 4,4fachen Ammo-
enommen werden, erhält man reichliche Ausbeute.

obaltsuperoxyd wandelt sich fast ganz in Luteosalz
enn man es mit viel Salmiak und starkem Ammoniak
in zugemachten Röhren erhitzt.

rner entsteht das Luteosalz bei Behandlung ammo-
scher Kobaltchlorürlösung mit Chlorkalk, Brom oder
eim Erhitzen des Purpureo- (Pentamin-) chlorids auf
Ammoniak mit oder ohne Zusatz von Salmiak, im
n Fall aber nur in höchst geringer Menge und keines-
entsprechend der Gleichung $(NH_3)_5CoCl_3 + NH_3 =$
$CoCl_3$. [Gleichwohl weicht das Resultat der vom Vf.
eilten Versuche nicht weit davon ab. D. Red.]

nwirkung des Wassers auf Luteokobaltchlorid.

nn man das Salz mit Wasser kocht, so fällt unter
ıng der gelben Lösung ein schwarzer Niederschlag,
ı Frémy bei Anwesenheit von Kali aus dem Hydrat
$)_3$, nach Gibbs und Genth aus $Co_3O_4,3HO$ besteht.
beobachtete, dass derselbe keine von beiden Zusam-

ngen hat, wenigstens der aus dem
osses Wasser erhaltene nicht. Vielm
wenn er mit reiner Schwefelsäure a
Exsiccator getrocknet war, nach der
en mit Schwefelsäure Kieselerde, und
Verhältniss:

obalt . . .	56,88	Daraus die procentige
auerstoff . .	19,24	Zusammensetzung
ieselerde . .	13,61	Diese stammt aus der gefressenen Glasröhre
Vasser . . .	8,27	

in diesem Niederschlage enthaltene C
alts entspricht am nächsten der For
uch mit den Angaben Frémy's,
und ganz unvereinbar mit irgend e
gsgleichung, deren auch keine auf
Gibbs' und Genth's Product. D
warzen Niederschlag abfiltrirte Liq
moniak, Salmiak und Kobalt.
n Luteokobaltchlorid mit Wasser in
r lange Zeit bei 100° erhalten wird,
tändig, das Filtrat enthält alles Chlor
vom freien Ammoniak fehlt nur eine
lpetersäure verwandelt ist, sonst w
Chlor gebunden, die Hälfte frei.
lt als niedrigere Oxydationsstufe d
n.

irkung des Wassers auf Purpureokol

sogenannte Purpureochlorid oder β
kann in der That leicht gewonnen
einer ammoniakalischen Kobaltchlo
gansaurem Kali und nachher mit star
Darstellung im Grossen eignet sich
ortheilhafter ist es, 5 Th. Chlorkob
iak in 100 Th. Wasser gelöst mit 2
k und 2 Th. Chlorkalk 24 Stunde
lassen und dann mit viel Salzsäure
n das Purpureochlorid in Wasser

…00° erhalten wird, so scheidet sich ein schwarzes Pulver aus von der Zusammensetzung:

Kobalt	57,31
Sauerstoff	18,84
Kieselerde	12,42
Wasser	11,43

Das so gebildete Kobaltoxyd ist offenbar mit dem oben beschriebenen Co_4O_5 identisch. Die Zersetzung ist aber hier langsamer und unvollständiger als beim Luteokobaltsalz.

Das *Roseokobaltchlorid* oder *α-Pentammoniochlorid* ist nach Gibbs und Genth schwer rein zu erhalten. Nach dem Vf. gelingt dies leicht, wenn man 5 Th. krystallisirtes Kobaltchlorür in 90 C.C. Wasser löst und schnell 27,5 C.C. starkes Ammoniak und 2,5 Grm. übermangansaures Kali in 100 C.C. Wasser gelöst einträgt. Die Temperatur der Flüssigkeiten soll nicht über 18° sein. Nach 24stündigem Stehen an offener Luft filtrirt man vom Niederschlag ab und neutralisirt mit verdünnter Salzsäure (1 Vol. gewöhnliche + 2 Vol. Wasser). Schliesslich fällt man durch ein Gemisch von 3 Vol. Salzsäure mit $1/3$ Vol. Weingeist, wäscht mit demselben und zuletzt mit Alkohol. An der Luft getrocknet besteht die Verbindung aus $5NH_3 . \text{Ɵo}Cl_3 . \dot{H}_2$. Kocht man sie mit einer Spur Salzsäure, so geht sie sofort in das Purpureochlorid über.

Krystallisirtes Chlorkobalt untersuchte der Vf. auf seinen Wassergehalt und fand, dass das Salz zwischen Papier abgepresst die von Brooke und Marignac angegebene Zusammensetzung $CoCl + 6\dot{H}$ hatte.

Theoretische Betrachtungen. Die oben erwähnten Zersetzungen der Kobaltamine durch Wasser lehren, dass stets viel Salmiak entsteht, dass von dem frei werden sollenden Ammoniak ein Theil zu Salpetersäure wird, dass stets etwas Kobaltchlorür frei wird und dass das ausscheidende Oxyd die Formel Co_4O_5 hat. Diese Thatsachen sucht der Vf. durch folgende Betrachtungen zu erklären.

Zuerst entsteht Kobaltchlorür und freies Chlor nach dem Schema:

$$2(\text{Ɵo}Cl_3 . 5NH_3) = 4CoCl + 10NH_3 + Cl_2 . \quad (I)$$

Ammoniak und Chlor und Wasser geben durc
kung auf einander Stickstoff, Salpetersäure u
s Chlorkobalt aber wirkt so:

$$4CoCl + 2(\Theta oCl_3 . 5NH_3) + (5 + n)\dot{H}_2 = Co_4O_\ldots$$
$$10(NH_3HCl). \qquad (II)$$

Da aber (I) nothwendig im Vorsprung vor
ibt schliesslich ein wenig Kobaltchlorür nac
action übrig. Die Menge des für Oxydation
lors beträgt 1/6 vom sämmtlich vorhandenen u
ent 1,02 p.C. des Ammoniaks für das Luteosalz
Gleichung $3Cl_2 + 2NH_3 = N_2 + 6HCl$ ansetzt
ent 0,38 p.C. des Ammoniaks, wenn man di
$l_2 + NH_3 + 3\dot{H}_2 = \dot{H}\ddot{\ddot{N}} + 8HCl$ wählt. Hieraus
die Salpetersäure 1,41 berechnen, womit die
he für die Salpetersäure nicht übereinstim
rug weit weniger. Vergleicht man aber die
undenen freien Ammoniaks mit der theoretisc
, so ergiebt sich ein Verlust, welcher sich
trat enthaltenen Kobalt nahezu wie $6NH_3$:
raus darf man schliessen, dass im Filtrat
rbindung $4CoCl + 2(\Theta oCl_3(NH_3)_6)$ enthalten se
e Einwirkung die Oxydationsstufe Co_4O_5 entst

$$CoCl + 2(\Theta oCl_3 . 6NH_3) + (5 + n)\dot{H}_2 = (Co_4O_5)\ldots$$
$$10(NH_3HCl) + 2NH_3.$$

Wahrscheinlich gilt diese Gleichung auch
zung des Pentammoniochlorids durch Wasser,
immt, dass das Hexammoniochlorid durch da
e Ammoniak, welches ausserhalb der Wec
ibt, gebildet wird. Mischt man die drei Su
n Verhältniss von $4CoCl, 2(\Theta oCl_3 . 6NH_3)$ und 2
, so erhält man eine in der Wärme sehr
chung.

Auf Grund dieser Betrachtungen untersuchte
halten des *Kobaltchlorürs gegen Purpureochlor*
h der Gleichung

$$CoCl + 2(\Theta oCl_3 . 5NH_3) + (5 + n)\dot{H}_2 = 2Co_4O_\ldots$$
$$10(NH_3HCl)$$

artet wurde. Man kochte daher in vorstehe

valentverhältnissen (nur ein klein wenig mehr Chlorür wurde genommen) die beiden Salze an offener Luft 3/4 Stunden lang und erhielt unter schwacher Ammoniakentwicklung einen Niederschlag von Kobaltoxydhydrat $\ddot{Ꞓ}o_3\dot{H}_2$, in welchem 54/70 von der Gesammtmenge des im Versuch angewendeten Kobalts enthalten war. Als derselbe Versuch in geschlossenem Gefäss bei 100° 48 Stunden lang wiederholt wurde, bestand der Niederschlag aus:

Kobalt	64,52	entsprechend $\dot{C}o\ddot{Ꞓ}o_6$
Sauerstoff	24,71	
Kieselerde	5,63	
Wasser	5,14	

und enthielt alles in den angewendeten Salzen vorhandene Kobalt. Aus diesen Versuchen erklärt sich vielleicht die Abweichung in der Zusammensetzung des Kobaltoxyds, welche einerseits Frémy, andererseits Gibbs und Genth erhielten.

Wenn das Luteokobaltsalz mit Kobaltchlorür nach der Gleichung

$$6CoCl + 2(ꞒoCl_3 . 6NH_3) + (6+n)\dot{H}_2 = 2Co_5O_6 + n\dot{H}_2 + 12(NH_3HCl)$$

in geschlossenen Gefässen 50 Stunden bei 90° und noch 47 Stunden bei 110–120° behandelt wurde, bestand der Niederschlag aus:

Kobalt	59,27	entsprechend
Sauerstoff	22,02	$2(Co_5O_6O) = \dot{C}o_2\ddot{Ꞓ}o_4$
Kieselerde	13,88	
Wasser	4,83	

und 21/22 vom anwesenden Kobalt war darin enthalten.

Wurde das Luteosalz in dem Verhältniss von $2(ꞒoCl_3 . 6NH_3)$ zu $4CoCl$ in zugeschmolzenen Röhren 47 Stunden auf 80—100° erhitzt, so schied sich nebst Kieselerde Kobaltoxydhydrat $\ddot{Ꞓ}o_3\dot{H}_2$ aus. Das Filtrat war neutral und enthielt so viel Kobaltchlorür und Luteosalz, dass man daraus ersieht: die beiden Salze treten in Wechselwirkung mit einander in dem Verhältniss von 2 Hexammoniochlorid : 3 Chlorür.

Immer wurde das Glas, in welchem eines der angeführten Polyammoniaksalze unter Druck bei 60—120° digerirt worden, sehr stark angegriffen, namentlich das weiche blei-

Glas, aber auch das harte. Letzteres li
ch 5 p.C., ersteres 13—15 p.C. Kiesel
Niederschlag. Wenn derselbe Versuch
ak ohne Kobaltaminsalz gemacht wurd
che Glas nicht merklich angegriffen. U
xyd mit starker Salmiaklösung, so wird
ngegriffen. Es scheinen demnach die P
osalze heftiger wie Kalihydrat zu wirke
nn Purpureosalz statt mit Ammoniak
oder Aethylamin digerirt wird, so ents
noniosalz, zum Beweis, dass das bei de
pureosalzes entstehende Hexammoniosal
dem aus dem Purpureosalz austretende
mmoniak verdankt und dass dabei di
g des Wassers unerlässlich ist.

LII.

Ueber das Rhodium.

r das Studium der Eigenschaften dieses
hst wahrscheinlich von den Chemikern,
it beschäftigten, nicht ganz rein erh
t R. Bunsen als Darstellungsmaterial
ugen vom Platinchloridsalmiak durch
tallgemisch benutzt, welches reich an P
n ist, aber von allen anderen Platinmeta
oder geringere Mengen enthält. (Ann.
146, 265.)

dieser ersten Mittheilung über die Re
e beschäftigt sich der Vf. nur mit der
g aller vorhandenen Platinmetalle
abweichend von Claus' Verfahren ge
eres die Scheidung des Platins und Ir
f die Behandlung mit gesättigter S
iumlösung gründet, während doch ei
salz gesättigte Chloridlösung erhebl
Iridiumchlorid auflöst.

I. Die nächste Operation bestand im schwachen Glühen
es fraglichen Metallgemisches mit $^1/_2$—$^1/_3$ seines Gewichts
almiak bis zur völligen Verflüchtigung des letzteren, wo-
urch die schleimige Kieselerde pulverförmig, Iridium, Rho-
ium und Ruthenium unlöslich gemacht und die nicht zur
latingruppe gehörigen Metalle theilweis in Chloride ver-
andelt wurden. Mit roher käuflicher Salpetersäure zur
yrupsconsistenz eingedampft entwickelt sich dann gerade
› viel Chlor, dass das Platin als Chlorid und das Palladium
wegen des vorhandenen Kupfers und Eisens) als Chlorür in
ösung gehen. Die mit Wasser vermischte und filtrirte
ösung giebt mit KCl gesättigt eine reichliche Menge gelbes
'latindoppelsalz, welches mit Chlorkaliumlösung und dann
nit Spiritus gewaschen wird. Die abgegossene Mutterlauge,
n einer grossen verschliessbaren Flasche mit Chlor öfters
;eschüttelt (bis zur Sättigung), scheidet einen zinnoberrothen
Niederschlag aus, der vorwaltend aus Kalium-Palladium-
hlorid besteht, aber noch Platin (etwas über $^1/_4$ seines Ge-
vichts als Kaliumdoppelsalz), Eisen, Kupfer, Rhodium und
ridium enthält. Die Mutterlauge von allen diesen successi-
ren Fällungen hinterliess, eingedampft und mit wenig Was-
ser behandelt, nur noch einen schmutzig gelben Rückstand
ron Platinchloridkalium und in der Lösung befand sich nur
Kupfer und kein durch Zink fällbares Platinmetall mehr.

Die Reinigung des zinnoberrothen Niederschlags geschah
in folgender Weise: er wurde in Wasser gelöst, mit Oxal-
säure eingedampft und mit Chlorkaliumlösung behandelt —
Abscheidung reinen $KPtCl_3$. Das braune Filtrat gab einge-
dampft lauchgrüne grosse Krystalle von Kaliumpallad-
chlorür, frei von anderen Platinmetallen. Die Mutterlauge
davon, mit Natronlauge neutralisirt, liess Eisen- und Kupfer-
oxyd *fallen*, und gab hierauf mit Jodkalium alles Palladium
als Jodür. Es ist Vorsicht hierbei nöthig, weil Ueberschuss
von Jodkalium leicht Jodpalladium löst. Aus dem erhalte-
nen Jodpallad wurde durch Erhitzen im Wasserstoffstrom
das Jod als Wasserstoffsäure wieder gewonnen.

Die Mutterlauge, aus der das Jodpallad gefällt ist,
dampft man mit etwas KJ zur Trockne und erhält so ein



odrhodium und Jodirid, welche man
beitenden Material vereinigt.

Der Rückstand von der Behandlung
re wird zunächst einer Art von Rein
Tiegelbrocken u. dergl. und einer Z
für die nun folgende Aufschliessun
milzt zu diesem Zweck Zink in gelind
ig Salmiak darauf und erreicht dadurc
chtbeweglichkeit des Metalls, in Fo
ecksilber gleicht und alle mit ihm ve
genblicklich aufnimmt. Trägt man nu
nd in das 8fache seines Gewichts schn
terhält einige Stunden das Schmelzen
ufstreuen von Salmiak, und lässt nac
ht der Tiegelinhalt aus 3 Schichten
urch Hammerschlag zu entfernende
n ist; die zweite dünne enthält in der
ttete poröse Brocken einer Legirung
etallen; die unterste macht den of
aus. Mit diesem vereinigt man die
ausgeschlämmten Brocken, schmilzt
unter Zusatz von Zink und Salmiak
ser. Die Granalien werden heftig
re angegriffen und die dabei niederf
lassen sich leicht auswaschen. Sie s
Blei, Kupfer, Eisen und Zink und we
n nicht durch Salpetersäure oder Köni
el der Platinmetalle lösen würden,
Salzsäure befreit. In dieser lösen
nd Zink, sondern auch Blei und K
Wasserstoffentwicklung auf, weil die P
leren ein galvanisches Element bilde
r sich mit Chlorwasserstoffsäure bei t
Vol. Wasserstoff entwickelt, so gieb
leichen Umständen bei Zusatz eine
ösung 58 Vol. Wasserstoff. Für Kad
resp. 9,1 und 1040, für Kupfer 0 und
920.

Das Gemisch der aus Zink abgeschiedenen Platinmetalle ist ein feines schwarzes Pulver, welches bei mässiger Hitze unter Feuererscheinung explodirt, ohne irgend ein Gas zu entwickeln, was der Vf. dem Uebergang aus einem allotropen Zustand in den andern zuschreibt. Es besteht aus Rhodium und Iridium, verunreinigt durch Spuren der anderen Platinmetalle und Blei, Kupfer, Eisen und Zink. Man mischt es mit der 3—4fachen Menge entwässerten BaCl aufs Innigste und behandelt es in einem eigens vorgerichteten Apparat (man sehe die der Originalabhandlung beigegebene Tafel) im Chlorstrom so lange, bis eine Schicht Eisenchlorid im Hals des Kolbens sublimirt hat. Dann laugt man die rostbraune Masse mit Wasser aus und erhält eine Lösung, welche alle anwesende Metalle enthält, und einen Rückstand, der wesentlich aus Ruthenium besteht. Von 65 Grm. des Gemisches wurden 57 durch Chlor in Lösung gebracht.

Aus dieser Lösung wurde durch Schwefelsäure genau der Baryt entfernt und darauf durch Wasserstoff die Platinmetalle gefällt. Dies geschah in einem geräumigen kaum halb gefüllten Kolben, durch dessen doppelt durchbohrten Pfropfen ein mit einem grossen Döbereiner'schen Apparat in Verbindung stehendes Rohr den Wasserstoff oben unter dem Pfropf eintreten liess, während ein zweites Rohr kurz über der Flüssigkeitsoberfläche das Gas ableitete, so lange bis aller Wasserdampf im leeren Raum ausgetrieben war. Dann schloss man das Ableitungsrohr, das Zuleitungsrohr aber blieb offen, während der Kolben 5—6 Tage bei 100° erhalten wurde. Zuerst schieden sich Pt und Pd aus, dann folgte Rh und zuletzt überwog Ir, alle in Form von glänzenden Flittern, Blechen und Dendriten. Sie wurden mit Königswasser gekocht, dadurch Pt und Pd entfernt und nach obiger Weise von einander geschieden, aber die Mutterlauge davon enthielt auch noch Rh und Ir, die als Jodide niedergekocht und für spätere Scheidung bei Seite gesetzt wurden.

Das in Königswasser Unlösliche wird in Wasserstoff geglüht und wie vorher mit Chlorbaryum im Chlorstrom behandelt, die Lösung der Chlormetalle wie oben angegeben von

117,5 Grm. $KPtCl_3$,
77 „ PdJ,
19 „ $KPdCl_3$,
33,2 „ schwefelsaures Rhodiumoxyd-Natron,
9,1 „ Ir_2O_3,
4,5 „ iridiumhaltiges Ruthenium.

LIII.

Einige Doppelsalze des Antimon- und Arsenfluorids.

Seine früheren Untersuchungen über die Tantal- und Niobfluoride führten Marignac zu analogen Untersuchungen über die Fluoride des Antimons und Arsens, indem er hier Stützen für seine Theorie über die Constitution der Tantal- und Niobverbindungen zu finden hoffte (Bibl. univ. Arch. des scienc. phys. et nat. t. 28).

Obwohl nun zunächst kein einziges Beispiel des Isomorphismus mit entsprechenden Niob- oder Tantalfluoridverbindungen sich ergeben hat, hält der Vf. die Frage doch noch nicht für abgeschlossen, weil die Antimon- und Arsenfluorid-Doppelsalze zu schlecht krystallisiren, als dass die aus den wenigen krystallographisch bestimmbaren Verbindungen gezogenen Schlüsse verallgemeinert werden dürften.

Die Resultate der Untersuchungen des Vfs. sind folgende:

1) Die Antimonfluorid-Verbindungen.

Ueber diese existirt neuerdings nur eine Arbeit von Flückiger (dies. Journ. 58, 72), welcher die Verbindungen des Antimonfluorürs, SbF_3, mit anderen Fluormetallen untersuchte. Er war nicht im Stande, die Antimonsäure in ein correspondirendes Fluorid zu verwandeln, während dem Vf. dies leicht gelang, und wenn man sich nach der wahrscheinlichen Ursache dieses Misslingens fragt, so könnte man höchstens muthmassen, Flückiger habe die Anwesenheit des Antimons in der Lösung des Fluorids durch Schwefelwasserstoff nachzuweisen gesucht, was allerdings nicht angeht. Denn das Antimonfluorid, mit Schwefelwasserstoff gesättigt,

geraden rhombischen Prismen (Axenverhältniss a:b:c = 0,9827:1:1,140) die Verbindung $2(2NH_4F.SbF_5) + H_2\Theta$ aus.

2) Die Arsenfluorid-Verbindungen.

Von diesen hat der Vf. nur einige Kalium-Doppelsalze dargestellt, welche noch schwieriger als die vorigen krystallisirt zu erhalten sind. Sie werden, wiewohl langsam, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und wenn man sie mit Schwefelsäure abraucht und unter der Rothgluth bleibt, so geht kein Arsen weg. Trocken sind sie wohl beständig, in Lösung aber zersetzen sie sich leicht.

Kalium-Arsenfluorid, $2(KF.AsF_5) + H_2\Theta$, scheidet sich aus einer sehr concentrirten Lösung des arsensauren Kalis in Flusssäure in kleinen flächenreichen Krystallen des geraden rhombischen (zweigliedrigen) Systems aus (Axenverhältniss a:b:c = 0,8396 : 1 : 0,2517). Sie schmelzen leicht und geben Wasser mit Flusssäure aus.

Kalium-Arsenoxyfluorid, $KF.As\Theta F_3 + H_2\Theta$, bildet sich sowohl durch wiederholtes Abdampfen des vorigen Salzes wie auch durch Lösen des arsensauren Kalis in ungenügender Flusssäure. Sehr spitze rhombische Blätter.

Kalium-Arsenfluorid, $2KF.AsF_5 + H_2\Theta$, entsteht aus jedem der beiden vorigen Salze, wenn sie mit überschüssigem Fluorkalium aus Flusssäure zum Krystallisiren gebracht werden. Glänzende luftbeständige Prismen des zweigliedrigen Systems (Axenverhältniss a : b : c = 0,8847 : 1 : 0,6453).

Durch wiederholtes Eindampfen dieser Verbindung erhält man ein in glänzenden Krystallen anschiessendes Oxyfluorid, dessen Zusammensetzung $4KF.As_2\Theta F_8 + 3H_2\Theta$ oder vielleicht $2KF.AsF_5 + 2KF.As\Theta F_3 + 3H_2\Theta$ ist.

Die Analyse der vorgenannten Verbindungen führte der Vf. in folgender Weise aus:

1) Das Wasser wurde durch Glühen mit überschüssigem Bleioxyd ermittelt. Das Ammonium-Antimonfluorid wurde mit Kalk erhitzt zur Bestimmung des Ammoniaks als Verlust.

2) Um das Antimon und Alkali zu ermitteln, wurde das betreffende Salz mit überschüssiger Schwefelsäure abgeraucht (wobei kein Antimon sich verflüchtigt), der Rückstand im

vertheilt und mit Schwefelwassers
rat eingedampft und geglüht.
Eine approximative Bestimmung d
ride von den Fluoriden zu untersch
r Weise: die doppelte Menge von
Salzes an kohlensaurem Kalk wu
ser mit Schwefelwasserstoff zur
tzte man (filtrirt) zu der Lösung d
das gleiche Gewicht reines kohlens
einige Stunden lang in verschlosse
und der Niederschlag, auf dem Fi
Rose's Vorschrift behandelt. Im
Schwefelantimon ausgefällt und bes

LIV.

ectralreactionen verschiedener F

ynolds hat das Verhalten versch
in einem Spectroskop geprüft, wel
offprisma von 59° brechender Kant
868, No. 452, p. 49).

kanntlich hat Anderson aus der
ung von der Zusammensetzung de
d der Vf. hat diese mit dem aus K
verglichen. Sie verhalten sich bei
schieden. Denn das Krapp-Alizari
ifen, einen bei Fraunhofer's b
hwach), das andere Alizarin hat
d einen bei F (verwaschen und in
Theil, der ganz absorbirt wird, vers
gallussäure, durch Schwefelsäure
hat bekanntlich ebenfalls Aehnlic
, unterscheidet sich aber durch di
ung in Schwefelsäure (hinlänglic
tionsstreifen, davon der bei D und
und F und F und G schwach. E

schwinden sie und kehren beim Erkalten wieder zurück. Alaun bildet mit Rufigallussäure eine purpurne Lösung, die viel Licht zwischen D und F absorbirt, die anderen Spectraltheile aber hell lässt. Ganz anders Alizarin.

Murexid aus Harnsäure und der Purpurfarbstoff aus Amalinsäure verhalten sich spectroskopisch nicht merklich verschieden, auch wenn man zu jedem Kalihydrat zusetzt. Es ist nur das Spectrum im Grün etwas geschwächt, ohne Absorptionsstreifen darzubieten. Wenn aber der Purpurfarbstoff statt aus Amalinsäure aus reinem Caffeïn mit Salzsäure, chlorsaurem Kali und Zusatz von Ammoniak bereitet wird, so dass das letztere auf der Lösung schwimmend sich erst allmählich damit mischt, so zeigt die so entstandene purpurfarbige Lösung zwei scharfe Absorptionsbänder, eins zwischen D und E, das andre zwischen b und F.

Die Abkochung von *Campecheholz* besitzt einen starken Absorptionsstreifen nahe bei D, der sich nach E hin abschattirt bis Ende. Das Violett ist alles absorbirt; ebenso wenn Ammoniak zugesetzt wird, nur tritt dann ein neuer Streif zwischen b und F (schwach) dazu; erwärmt man mit Alaunlösung, so ist nur der Streif bei D sichtbar. Der alkoholische Campecheholzauszug ist blassgelb und absorbirt nur die blauen Strahlen bei b, sonst nichts; setzt man Ammoniak zu, so entsteht das scharfe Band bei D und alles übrige ist hell. Ganz so verhält sich reines an der Luft oxydirendes Hämatoxylin.

Wässrige Infusion von *Brasilienholz* (*Caesalp. crispa*) ist blass braungelb und hat einen starken Absorptionsstreif zwischen D und E und einen viel schwächeren zwischen E und b, während von da an bis Ende des Violett alles absorbirt ist. Zusatz von Säure macht letzteren verschwinden und zeigt den ersteren nur verwaschen. Zusatz von Ammoniak macht die Lösung schön rubinroth und sie zeigt dann nur einen Absorptionsstreif zwischen D und E, während beide Enden des Spectrums klar und hell sind. Erwärmt man den wässrigen Auszug mit Alaunlösung, so tritt allgemeine Absorption des Grün ein. Der alkoholische Auszug des Brasilienholzes verhält sich genau so.

Durch meine früheren und die vorstehenden Untersuchungen sind nun gleichfalls einige Beweise für die, den Glucosiden verwandte Natur der Gerbsäuren beigebracht.

Die neben dem Zucker auftretenden Producte sind entweder Säuren oder indifferente, amorphe, braune Substanzen, und von den letzteren geben einige bei der Oxydation mit schmelzendem Kali Protocatechusäure, andere neben der Protocatechusäure auch Phloroglucin.

Es fällt nun sofort auf, dass durch dieses Verhalten diese Gerbsäuren in einer Beziehung zu einigen anderen im Pflanzenreiche sehr verbreiteten Verbindungen treten, deren Constitution schon genauer gekannt ist.

Die Tabelle drückt dieses Verhältniss ganz allgemein aus.

	Zerfällt in
Galläpfelgerbsäure . . .	Zucker und Gallussäure
Granatgerbsäure	Zucker und Ellagsäure
Kaffeegerbsäure	Zucker und Kaffeesäure
Chinagerbsäure	Zucker und Chinaroth
Chinovagerbsäure . . .	Zucker und Chinovaroth
Filixgerbsäure	Zucker und Filixroth
Ratanhiagerbsäure . . .	Zucker und Ratanhiaroth
Quercitrin	Zucker und Quercetin
Rutin	Zucker und Quercetin

	Giebt mit Kalihydrat oxydirt	
Gallussäure . . .	Pyrogallussäure	und Kohlensäure
Ellagsäure . . .	Gallussäure *)	und ?
Kaffeesäure . . .	Protocatechusäure	und Essigsäure
Chinaroth . . .	Protocatechusäure	und Essigsäure
Chinovaroth . . .	Protocatechusäure	und Essigsäure
Filixroth	Protocatechusäure	und Phloroglucin
Ratanhiaroth . .	Protocatechusäure	und Phloroglucin
Quercetin	Protocatechusäure	und Phloroglucin
Maclurin	Protocatechusäure	und Phloroglucin
Luteolin	Protocatechusäure	und Phloroglucin
Scoparin	Protocatechusäure	und Phloroglucin
Catechin	Protocatechusäure	und Phloroglucin
Kastanienroth **) .	Protocatechusäure	und Phloroglucin.

---

durch das, was ich zuletzt über die Bestandtheile des Thees mitgetheilt habe, widerlegt.

*) Nach vorläufigen Versuchen von Herrn Rembold.

**) Rochleder, dies. Journ. 100, 346.

müssten aber bei der Behandlung mit Säuren oder Alkalien gleichfalls Zucker geben. Ich vermuthe, dass die Gerbsäuren solche Verbindungen sind.

Auf analytischem Wege würde freilich der Beweis für diese Vermuthung nicht beizubringen sein, da bei der veränderlichen Natur dieser Kohlehydrate auf die Trennung auch gleich die Umwandlung folgen würde, allein vielleicht findet man noch eine synthetische Methode, Zucker und Dextrinverbindungen mit organischen Säuren u. s. w. herzustellen, so wie man künstliche Fette erzeugen kann.

Auch könnten manche dieser Verbindungen Derivate des Mannits sein, der sich so häufig neben Traubenzucker findet, und es liessen sich dann etwa folgende nähere Gruppen unterscheiden:

I. Glucoside. Geben bei der Spaltung Glucose. Die Spaltung bewirken verdünnte Mineralsäuren (auch Fermente).

a) Die Glucose und das zweite Spaltungsproduct treten zu je einem Molekül aus.

Arbutin, Helicin, Ruberythrin, Salicin....

b) Es wird mehr als ein Molekül Glucose abgespalten.

Daphnin, Aesculin, Jalappin, Scammonin, Helleborin, Turpetin....

c) Es wird ein Molekül Glucose, daneben zwei Moleküle anderer Verbindungen, abgespalten.

Populin, Benzohelicin, Gratiolin (?), Bryonin (?), Ononin *)....

II. Phloroglucide. Die durch Spaltung entstehende Zuckerart ist Phloroglucin. Die Spaltung bewirken ätzende Alkalien und concentrirte Mineralsäuren.

Phloretin, Quercetin, Maclurin, Luteolin, Catechin, Filix-*säure*....

---

*) Das Ononin zerfällt mit schwachen Alkalien in Onospin und Ameisensäure, das Onospin mit Säuren in Ononetin und Zucker.

Das Ononetin ist, wie ich durch spätere Versuche weiss, noch einer Zersetzung in eine krystallisirbare Säure und eine aromatische Verbindung fähig.

Ich werde die Untersuchung wieder aufnehmen, und die, bis dahin vorläufigen Formeln festzustellen suchen.

ében zwei verschiede
gluein. Die Glucose
trennbar, das dann
setzt sich durch Alka
Robinin, Rutin....

ls Umwandlungsprodu
säure (?).

h Spaltung erhaltene

ure (?).

oside.
lican, Chitin.

der Glucoside u. a.
ng des Traubenzucker
rscheinlich ist, diese b
e Aethylenalkohol zu
erst zwei Moleküle Trau
er verbinden kann, es
in die Form von Glu

s Verfahrens Verbind
ten, den Polyalkohol
verdichten, löst sich
ach der Natur des G
recker als ein Gluc
behauptet, dass der
ng mit Säuren liefer
, der durch weiter
t werden kann, das
4 p.C. vom Gewich
nnins beträgt. Sei
W. Knop, der bis a
und einem Kohlehy
überführte. Auch
vendung

Schwefelsäure oder Salzsäure fast die ganze Menge des angewandten Tannins als Gallussäure erhalten wird *).

Nach Rochleder's Versuchen müsste man annehmen, dass bei der Spaltung des Tannins wenigstens 11 Aeq. Gallussäure auf 1 Aeq. Zucker entstehen, und er fasst darum das Tannin als eine Verbindung auf, die zur Gallussäure in dem Verhältniss steht, wie Dextrin zu Traubenzucker.

Ist das Tannin kein Glucosid, dann könnte es leicht eine Digallussäure sein, die der Gallussäure so entspricht, wie der Diäthylenalkohol dem gewöhnlichen Glycol, und es hätte dann die Formel, die zuerst Mulder dafür aufgestellt hat.

$$\underbrace{2C_7H_6O_5}_{\text{Gallussäure}} - H_2O = \underbrace{C_{14}H_{10}O_9}_{\text{Tannin}}.$$

Damit stimmen auch die Analysen des Tannins und seiner Salze so weit als es bei solchen schwer zu reinigenden Verbindungen zu erwarten ist. Die Salze zeigen dann einfache Verbindungsverhältnisse, und man bedarf der Annahme nicht, dass solche, die wie die des Kaliums und Natriums nach ein und demselben Verfahren dargestellt sind, Gemische verschieden basischer Verbindungen seien, die man bei der Formel $C_{27}H_{22}O_{17}$ machen muss.

Die angedeuteten Beziehungen der Gerbsäuren zu anderen Glucosiden veranlassen mich, an dieser Stelle noch einmal kurz auf die Verhältnisse einiger Verbindungen zurückzukommen, mit deren Untersuchung ich mich früher (zum Theil in Gemeinschaft mit Dr. L. Pfaundler) beschäftigt habe: des Phloroglucins, Morins, Maclurins, des Quercetins und seiner Zersetzungsproducte nämlich. Ich entnehme den Mittheilungen hierüber **) nur so viel, als zur Erklärung gerade nothwendig erscheint. Die hypothetischen Annahmen die ich mache, widersprechen, wie ich glaube, nicht den jetzt geltenden Theorien.

Phloroglucin. Leitet man mit Würtz das Phloroglucin von einem dreiatomigen Radical ab, so ist seine Formel $\left.\begin{matrix}C_6H_3\\H_3\end{matrix}\right\}O_3$.

*) Gmelin's Handb. 7, 885.

**) Ueber das Quercitrin vergl. dies. Journ. 94, 65.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta_6H_3\\ \Theta_6H_3\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{\text{Diphloroglucin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta_6H_2.H\Theta\\ \Theta_6H_3\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{\text{Morinhydrat}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta_6H_2.H\Theta\\ \Theta_6H_3\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Morinanhydrid}}$$

An das Morin schliesst sich das *Paradatiscetin* an.

Dieser Körper ist ein Zersetzungsproduct des Quercetins*) und bildet sich bei der Behandlung desselben mit Kalihydrat, wenn man dieses nicht zu lange darauf einwirken lässt.

Es scheidet sich in der Regel sofort nach dem Absättigen der alkalischen Masse beim Auskühlen in gelblichgrauen Flocken aus, und bildet gereinigt gelbliche glänzende Nadeln, die sehr schnell anschiessen. Es giebt schön krystallisirte Verbindungen mit Ba, Sr und Ca.

Die Formel $\Theta_{15}H_{10}\Theta_6$ drückt seine empirische Zusammensetzung aus, welche dieselbe ist wie die des Datiscetins.

Es giebt als einziges Zersetzungsproduct beim Schmelzen mit Kali Phloroglucin.

Wenn man seine Formel verdoppelt ($\Theta_{30}H_{20}\Theta_{12}$), so lässt es sich betrachten, als ein, aus Morin und Phloroglucin entstandenes condensirtes Product, als Dimorinphloroglucin.

$$2\underbrace{\Theta_{12}H_8\Theta_5}_{\text{Morin}} + \underbrace{\Theta_6H_6\Theta_3}_{\text{Phloroglucin}} - H_2\Theta = \underbrace{\Theta_{30}H_{20}\Theta_{12}}_{\text{Paradatiscetin}}.$$

Seine nähere Formel ergäbe sich dann zu

$$\left.\begin{matrix}2\Theta_6H_2.H\Theta\\ 3\Theta_6H_3\\ H_5\end{matrix}\right\}\Theta_{20}.$$

Nach dieser Auffassung erklärt es sich auch, dass die Ausbeute an diesem Körper eine sehr wechselnde ist. Die erhaltene Menge steht im Verhältniss zur Dauer der Behandlung des Quercetins mit Kali. Er kann, unterhält man die Einwirkung sehr lange, ganz zersetzt werden, und statt seiner tritt dann nur Phloroglucin auf.

Das *Quercetin* wurde von Pfaundler und mir als eine

*) Von Kraut (Gmelin's Handb. 5, 1397) als Alphaquercetin beschrieben; vergl. auch dies. Journ. 94, 91.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta\,.\,C\Theta \\ H_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Quercimerinsäure *)}} + \Theta = \underbrace{\left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta \\ H_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Protocatechusäure}} + C\Theta_2.$$

Die *Quercetinsäure* erhielte die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta\,.\,C\Theta \\ C_7H_5 \\ H\,.\,H\Theta \end{matrix}\right\}\Theta_4 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta \\ C_7H_5 \\ C\Theta \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_5.$$

Sie geht bei längerer Einwirkung des Kalis gänzlich in Protocatechusäure über.

$$\left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta \\ C_7H_5 \\ C\Theta \\ H_2 \end{matrix}\right\}\Theta_5 + H_2\Theta + \Theta_2 = \begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta \\ H_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3 \\ \left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta \\ H_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3 \end{matrix} + C\Theta_2.$$

Mit dieser Annahme sind nun die Zersetzungen, die das Quercetin durch die Behandlung mit nascirendem Wasserstoff erleidet auch leichter verständlich.

Man erhält durch diese Reaction neben Phloroglucin zwei Producte, die durch Aether ausgezogen und von Phloroglucin durch Bleizucker getrennt werden können.

Sie befinden sich in dem entstehenden Niederschlag und wurden aus diesem durch Schwefelwasserstoff abgeschieden.

Das eine ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt leicht; das zweite bleibt in den Laugen und krystallisirt erst nach längerer Zeit.

Für die erste Verbindung A wurde die Formel $C_{13}H_{12}\Theta_5$ als die wahrscheinlichste bezeichnet.

Für die zweite B ergab sich $C_7H_8\Theta_3$.

Die erste giebt mit Kali geschmolzen wieder Protocatechusäure und Phloroglucin.

---

*) Von der Gallussäure unterscheidet sich die Quercimerinsäure durch einen höheren Kohlenstoffgehalt.

$$\underbrace{C_7H_6\Theta_5}_{\text{Gallussäure}} \qquad \underbrace{C_8H_6\Theta_5}_{\text{Quercimerinsäure}}$$

in rationellen Formeln:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_6H_2\,.\,C\Theta \\ H_4 \end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Gallussäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} C_7H_3\Theta\,.\,C\Theta \\ H_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3.}_{\text{Quercimerinsäure}}$$

$$\underbrace{C_{13}H_{12}\Theta_5}_{A} + \Theta_3 = \underbrace{C_7H_6\Theta_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \underbrace{C_6}_{\text{Phlo}}$$

Sie giebt ferner bei weiterer Behandlung
Laugen in der Hitze die Verbindung B (C_7H_8
Mengen Phloroglucin.

$$\underbrace{C_{13}H_{12}\Theta_5}_{A} + H_2\Theta = \underbrace{C_7H_8\Theta_3}_{B} + \underbrace{C_6H_6}_{\text{Phlorog}}$$

(Die Zersetzung ist von uns beim Koch
mit Natriumamalgam beobachtet. Offenba
hierbei blos das Alkali und der Wasserstoff
dass sich das in alkalischer Lösung für den
empfindliche Product $C_7H_8\Theta_3$ oxydirt.)

Es ist in unserer Abhandlung bemerkt, d
Protocatechusäure in dem Verhältniss eines Al
Säure stehen könnte. In der That oxydirt s
dung mit Kali leicht zu Protocatechusäure. M

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_7H_5\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Verbindung B}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_7H_3\Theta\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Protocatechusäu}}$$

und was den Körper A $= C_{13}H_{12}\Theta_5$ betrifft, s
unter dieser Voraussetzung seine Formel zu
kömmlings des Diphloroglucins, worin C_6H_3
setzt ist.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\C_6H_3\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{\text{Diphloroglucin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_3\\C_7H_5\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5.}_{\text{Verbindung A}}$$

Man bemerkt, dass die Verbindung C_{13}
Oxydation mit Kali dieselben Producte liefert w
(Moringerbsäure) und das

Catechin. Ich habe (Ann. d. Chem. **134**
dass alle die zahlreichen Analysen dieses Körp
$C_{19}H_{18}\Theta_8$ angepasst werden können. Bringt
Grund der Oxydation des Catechins zu Ph
Protocatechusäure unter denselben Gesichtspu
vorigen Verbindung, so ergiebt sich:

$$\underbrace{\left.\begin{array}{r} C_6H_3 \\ C_7H_5 \\ H_4 \end{array}\right\} O_5}_{\text{Verbindung A}} \qquad \underbrace{\left.\begin{array}{r} 2C_6H_3 \\ C_7H_5 \\ H_7 \end{array}\right\} O_8}_{\text{Catechin}}$$

Einige Versuche, die später Herr A. Grabowski angestellt hat, haben gezeigt, dass man aus Catechin durch blosses Kochen mit Kalilauge Phloroglucin gewinnen kann.

Der zweite hierbei auftretende Bestandtheil ist jedoch so veränderlich und schwierig krystallisirbar, dass er noch nicht von genügender Reinheit erhalten werden konnte.

Als Bestätigung für meine Ansicht, dass zwischen den genannten Körpern ein naher Zusammenhang besteht, ist es mir nicht unwichtig, anführen zu können, dass das Bombay Catechu auch etwas *Quercetin* enthält.

Als von einem ätherischen Auszug desselben der Aether verdampft, und der Rückstand im Wasser aufgenommen wurde, setzte die ziemlich concentrirte Flüssigkeit gallertartige, durchscheinende Massen an, in welchen sich bei längerem Stehen weisse Krystallpunkte bildeten. Mit einem Pistill verrieben, schritt die Krystallisation rasch vor und das Ganze verwandelte sich in einen schwach gefärbten Brei feiner weicher Krystalle.

Beim Wiederauflösen in warmem Wasser hinterblieb nun eine kleine Menge eines citronengelben krystallinischen Pulvers, welches allen mir wohlbekannten Reactionen nach nichts anderes war als Quercetin.

Eine Ueberführung des Quercetins in Catechin scheint mir nicht unmöglich zu sein *).

Maclurin **). In Uebereinstimmung mit dem Angeführten schreibe ich die nähere Formel dieser Verbindung

$$\left.\begin{array}{r} C_6H_3 \\ C_7H_3O \\ H_4 \end{array}\right\} O_5.$$

Diese Formel mit der des Körpers A aus Quercetin ver-

*) Vergl. auch Rochleder: „über die Bestandtheile der Stammrinde des Apfelbaumes“, dies. Journ. 100, 247.

**) Dies. Journ. 94, 74.

macht die Entstehung derselben Zers
eicht erklärlich.

$$\underbrace{\Theta_{13}H_{10}\Theta_6}_{\text{Maclurin}} + H_2\Theta = \underbrace{\Theta_7H_6\Theta_4}_{\text{Protocatechusäure}} + \Theta$$

Phl

sst man auf Maclurin nascirenden W
, so erhält man, je nachdem man h
alsäure oder Natriumamalgam benutz
e. Das Phloroglucin wird in beiden Fä
ersteren entsteht daneben ein, wegen se
reactionen *Machromin* genannter farb
örper, $\Theta_{14}H_{10}\Theta_5$, im zweiten eine nie
ltende Substanz, für welche als m
Θ_5 berechnet wurde *).

s Phloroglucin scheint bei der Bildu
en nicht betheiligt zu sein und dem
g:

$$\underbrace{\left(\begin{matrix}\Theta_6H_3\\ \Theta_7H_3\Theta\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5\Big)}_{\text{Maclurin}} + H_4 = 2\underbrace{\left(\begin{matrix}\Theta_6H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3\Big)}_{\text{Phloroglucin}} + \underbrace{\begin{matrix}\Theta_7H_3\\ \Theta_7H_3\\ H_4\end{matrix}}_{\text{Machro}}$$

Formel der zweiten Verbindung ent
llein es ist möglich, dass der Vorgang
Maclurins durch Natriumamalgam nu
verläuft, dass der Bildung des Ma
ng folgt, so dass daraus entstehen kan

$$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\\ \Theta_7H_5\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5$$

Dialkohol der Protocatechusäure, zu d
Substanz $\Theta_{14}H_{12}\Theta_5$ wie ein intermedi

$$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\\ \Theta_7H_3\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4.$$

olin. Die letzte Untersuchung Roch
ass das Luteolin sich beim Erhitzen
verhält wie das Maclurin: Es zerfäll

---

*) ...s. Journ. **94**, 74.

...chusäure und Phloroglucin *). Darnach lässt es sich betrachten als eine, durch Condensation von Maclurin und Protocatechusäure entstandene Verbindung

$$\underbrace{\Theta_{13}H_{10}\Theta_6}_{\text{Maclurin}} + \underbrace{\Theta_7H_6\Theta_4}_{\text{Protocatechusäure}} - H_2\Theta = \underbrace{\Theta_{20}H_{12}\Theta_8}_{\text{Luteolin}}$$

oder typisch:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta_7H_3\Theta\\ \Theta_6H_3\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{\text{Maclurin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}2\Theta_7H_3\Theta\\ \Theta_6H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_6}_{\text{Luteolin}}$$

Gruppirt man die hier besprochenen Verbindungen in eine Tabelle, so wird ihr Zusammenhang leichter überschaulich.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta}_{\text{Phloroglucin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta_6H_3\\ C_6H_3\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{\text{Diphloroglucin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_6}H_2.H\Theta\\ \Theta_6H_3\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4}_{\text{Morinanhydrid}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_6H_2.H\Theta\\ \Theta_6H_3\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{\text{Morinhydrat}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}2C_6H_2.H\Theta\\ 3\Theta_6H_3\\ H_5\end{matrix}\right\}\Theta_{10}}_{\text{Paradatiscetin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_7}H_5\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Körper B aus Quercetin mit NaHg}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\\ \Theta_7H_5\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{?} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\\ C_6H_3\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{\text{Product A aus Quercetin mit NaHg}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\\ 2\Theta_6H_3\\ H_7\end{matrix}\right\}\Theta_8}_{\text{Catechin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_7}H_3\\ \Theta_7H_3\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{\text{Machromin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\\ C_7H_3\\ H_5\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{\text{Product aus Maclurin mit NaHg (?)}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C_7\overset{\prime\prime\prime}{H_3}\Theta\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Protocatechusäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_7H_3\Theta\\ C_6H_3\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{\text{Maclurin}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}2C_7H_3\Theta\\ C_6H_3\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_6}_{\text{Luteolin}}$$

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta_7H_3\overset{\prime\prime\prime}{\Theta.\Theta\Theta}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3}_{\text{Quercimerinsäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}\Theta_7H_3\Theta\\ \Theta_7H_5\\ \Theta\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_5}_{\text{Quercetinsäure}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix}C_7H_3\Theta\\ C_7H_5\\ \Theta\Theta\\ 2\Theta_6H_3\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_{10}.}_{\text{Quercetin}}$$

---

*) Dies. Journ. 99, 433.

Phlobaphene.

Die Rinde und Borke der Bäume und Sträuche
eine braunrothe amorphe Substanz, die Ursache d
und eines Theils der Beschaffenheit jener Pflan
welche in verdünnten Alkalien löslich und dadurch
bar ist. Säuren schlagen sie aus solcher Lösung
rothen Flocken nieder, so wie sie auch durch W
einer alkoholischen Lösung fällbar ist.

Stählin und Hofstetter, die sich mit die
zuerst beschäftigt haben, nannten ihn *Phlobaphen*.

Sie untersuchten denselben aus der Fichte, d
der Chinarinde und der Birke.

Ihre Untersuchung beschränkt sich übrige
Feststellung der procentischen Zusammensetzu
dieser allein lässt sich kein Schluss auf die For
stammung dieser Stoffe ziehen.

Ihre Zersetzungsproducte jedoch verrathen
und diesen nach sind die Phlobaphene desselbe
wie die braunen amorphen, aus manchen Ger
stellbaren Producte, und Chinaroth und Chi
z. B. sind, wenn auch nicht identische, so doch P
und desselben Bildungsprocesses in der Pflanze.
zeugt sich leicht durch den Versuch, dass das

*) Diese fanden sie:

	Pinus silv.			*Plat. acerifol.*	*China flava*
C	59,9	59,6	59,8	57,2	59,4
H	4,4	4,6	4,6	4,8	4,6
O	36,5	35,8	35,6	37,9	36,0

Die, nach diesen Zahlen zusammengesetzten Su
scheiden sie als „Phlobaphenhydrate" von den wasse
phenen. Die ersteren sind durch Fällung alkalische
Salzsäure, die letzteren durch Extraction der mit Ae
Borke mit Weingeist gewonnen.

Für diese wurde erhalten:

	Pin. silv.	*China fl.*	*Betula alb.*
C	62,8	62,6	62,4
H	4,3	4,4	4,4
O	32,9	33,0	33,2

Stählin und Hofstetter berechnen $\Theta_{10}H_8\Theta_4$ fü
$\Theta_{10}H_8\Theta_4 + \frac{1}{2}H_2\Theta$ für wasserhaltiges Phlobaphen.

phen durch schmelzendes Aetzkali zu Protocatechusäure oxydirt wird, wie das Chinaroth.

Mit der Untersuchung dieser letzteren Substanz haben sich mehrere Chemiker beschäftigt, allein ihre Zusammensetzung wurde nicht immer gleich gefunden.

	China regia			*China flava*
	(Schwarz)		(Rembold)	Stählin u. Hofstetter
C	53,6	55,4	57,5	59,4
H	5,4	5,7	3,9	4,6

	Ch. Huanoco (Lignoin)	*China nova*
	(Hesse)	(Hlasiwetz)
C	59,4	61,2
H	5,8	5,1

So lange man durch Versuche nicht festgestellt hat, dass ein und dieselbe Chinarinde immer ein Chinaroth von derselben Zusammensetzung enthält, kann man die Differenz der Resultate von Schwarz und Rembold z. B. nicht in einem Mangel der Untersuchung suchen, sondern es ist wahrscheinlicher, dass die Zusammensetzung dieser Substanz von Vegetationsbedingungen und Wachsthumsphasen der Pflanze abhängt und danach differirt. Hierüber kann nur eine vergleichende Untersuchung verschieden alter Rinden von Bäumen derselben Species entscheiden.

Wenn man die vorhandenen Analysen auf denselben Kohlenstoffgehalt berechnet, so ergiebt sich folgende Uebersicht:

	Ber.		Gef.		
	C	H	C	H	
$C_{28}H_{34}O_{15}$	55,1	5,5	55,4	5,7	Chinaroth (Schwarz)
$C_{28}H_{32}O_{16}$	53,8	5,1	53,6	5,4	Chinaroth (Schwarz)
$C_{28}H_{32}O_{12}$	60,0	5,7	59,4	5,8	Lignoin (Hesse)
$C_{28}H_{26}O_{12}$	60,6	4,8	61,1	5,0	Chinovaroth (Hlasiwetz)
$C_{28}H_{24}O_{13}$	59,1	4,3	59,4	4,6	Chinaphlobaphen (Stähl. u. Hofst.)
$C_{28}H_{22}O_{14}$	57,7	3,8	57,5	3,9	Chinaroth (Rembold).

In dieser Zusammenstellung sind die letzten drei Formeln auffällig, bei denen man eine Regelmässigkeit in der Abnahme des Wasserstoffs und Zunahme des Sauerstoffs findet, wie bei Producten, die durch einen Oxydationsprocess auseinander hervorgehen.

Nicht ohne Grund mögen sich diese Substanzen unter Formeln mit einem Kohlenstoffgehalt bringen lassen, der ein

Protocatechusäure liefernde Phlobaphene	Protocatechusäure und Phloroglucin liefernde Phlobaphene
Chinaroth	Filixroth
Chinovaroth	Ratanhiaroth
Fichtenroth	Kastanienroth
.	.
.	.
.	.

Die Vermuthung, die man haben könnte, dass Phlobaphene, welche Phloroglucin und Protocatechusäure liefern, directe Abkömmlinge der krystallisirten Verbindungen seien, die vorhin, als gleichfalls diese Zersetzungsproducte liefernd, neben ihnen aufgeführt wurden, habe ich vorerst nur am Maclurin zu prüfen versucht, welches sich mit concentrirter Schwefelsäure in ein, seinen äusseren Verhältnissen nach phlobaphenähnliches Präparat verwandeln lässt.

In einer Schale wurde Maclurin mit Schwefelsäurehydrat unter Umrühren allmählich bis auf 190° erhitzt. Bei 160 und 170° beginnt die Bildung einer amorphen braunrothen Substanz, die sich ausscheidet, wenn man einen Tropfen der sauren Flüssigkeit in Wasser fallen lässt.

Als hierbei das Wasser nicht mehr stark gelb gefärbt wurde, wurde das Erhitzen unterbrochen, und der dunkelbraune Inhalt der Schale in eine grössere Wassermenge gegossen. Das auf einem Filter gesammelte Rohproduct wurde in warmem Wasser vertheilt, durch etwas Ammoniak gelöst, schnell filtrirt, das Filtrat mit Salzsäure gefällt und durch Decantiren mit grossen Wassermengen ausgewaschen.

Die Zusammensetzung dieses braunen Products, welches von zwei Bereitungen, wobei einmal die Einwirkung der Säure etwas länger, das andere Mal kürzer gedauert hatte, analysirt wurde, zeigte, dass es aus einer Oxydation des Maclurins hervorgegangen ist.

Man fand (bei 130° getrocknet):

C	54,3	54,4
H	2,4	2,5

woraus sich mit Zugrundelegung der Maclurinformel noch am nächsten der Ausdruck $C_{26}H_{14}O_{15}$ (ber. C 55,1, H 2,5) ergiebt.

$$\underbrace{2(C_{13}H_{10}O_6)}_{\text{Maclurin}} - 6H + 3O = C_{26}H_{14}O_{15}.$$

Allein die Behandlung mit schmelzendem Kali erzeugt aus diesem Körper weder Phloroglucin noch Protocatechusäure mehr; man erhält nur ganz kleine Mengen theilweise amorpher durch Aether ausziehbarer Producte, die noch nicht weiter untersucht werden konnten.

Modificirt man die Wirkung der Schwefelsäure auf das Maclurin so, dass man, wie Wagner that, die Substanzen nur zusammenreibt und stehen lässt, so entsteht nach ihm *) ein rother amorpher Körper, die *Rufimorinsäure*.

Diese gab ihm bei der Analyse C 54,4 H 4,5 **).

Die Rufimorinsäure wird wahrscheinlich noch Phloroglucin und Protocatechusäure liefern, und sie würde sich dann der zweiten Gruppe von Phlobaphene anschliessen.

Die Reihe der, wie ich glaube, zusammengehörigen Substanzen ist dann:

$\Theta_{26}H_{24}\Theta_{12}$ Kastaniengerbstoff ***),
$\Theta_{26}H_{22}\Theta_{13}$ Oxydationsproduct desselben mit Chromsäure,
$\Theta_{26}H_{24}\Theta_{13}$ Oxydationsproduct desselben mit Kalilauge,
$\Theta_{26}H_{22}\Theta_{11}$ Kastanienroth,
$\Theta_{26}H_{22}\Theta_{11}$ (?) Ratanhiaroth,
$\Theta_{26}H_{18}\Theta_{12}$ (?) Filixroth.

---

*) Dies. Journ. **52**, 464.

**) Sie war bei 100° getrocknet und vielleicht noch nicht völlig wasserfrei. Die Verhältnisse ihrer Bestandtheile sind die eines wasserhaltigen Maclurins

$$(2\Theta_{13}H_{10}\Theta_6 . 3H_2\Theta).$$

Diese Formel verlangt Θ 54,0, H 4,5.

In einem Bleisalz wurde 59,1 p.C. Bleioxyd gefunden. Für $\Theta_{26}H_{14}Pb_8\Theta_{12}$ berechnet sich 58,9 Bleioxyd. Ein Kupfersalz enthielt 28,3 p.C. Kupferoxyd $\Theta_{26}H_{15}Cu_5\Theta_{12}$ würde 29,4 p.C. verlangen.

Die vorhandenen Angaben lassen vorläufig nur annehmen, die Rufimorinsäure sei eine, dem Maclurin isomere Verbindung von doppeltem Molekulargewicht, wenn sich nicht später herausstellt, dass sie wasserärmer ist, und zum Maclurin in dem Verhältnisse steht wie Rufigallussäure zur Gallussäure.

***) Rochleder, dies. Journ. **100**, 346. Der Kastaniengerbstoff hat eine Formel, die zufällig (?) die eines Hydro-Maclurins ist,

$$2(\Theta_{13}H_{10}\Theta_6) + 4H.$$

So gering auch die Bedeutung der Phlobaphene im chemischen System sein mag, um so grösser ist sie im Leben der Pflanzen.

Nie fehlende Producte des Stoffwechsels in strauch- und baumartigen Gewächsen, erzeugt sie die Vegetation in ungeheuren Quantitäten, erfüllt damit das ganze Zellgewebe der äusseren Bedeckungen, und bedingt mit durch sie auch den Charakter ihrer Erscheinung.

Sie gehören der sogenannten rückbildenden Metamorphose an.

Mit Verbindungen von der Natur des Quercitrins und der Phloroglucoside überhaupt, scheint das Bildungs- und Combinationsvermögen dieser Pflanzen, was stickstofffreie Substanzen betrifft, seine höchste Stufe erreicht zu haben, denn complicirtere sind bis jetzt noch nicht gefunden.

Eine Mannigfaltigkeit von Zersetzungsproducten, wie sie fast nur bei der Harnsäure des Thierreichs wieder auftreten, ist die Folge dieser hohen Zusammensetzung.

Sie durchwandern die Pflanze bis in ihre höchsten, entwickeltsten Theile, und functioniren ohne Zweifel bei der Bildung der Blatt- und Blüthenfarbstoffe, indem sie dort wahrscheinlich eine Spaltung in jene einfacheren Verbindungen erfahren, die auch künstlich aus ihnen darstellbar sind.

Im Stamm und der Rinde findet man sie dann zusammen mit Gerbstoffen, Phlorogluciden und Phlobaphenen, die zu einander in einer unverkennbaren genetischen Beziehung stehen. Die Gerbsäuren scheinen die Zwischenglieder einer Zersetzung zu sein, für die, so wenig wir sie jetzt schon im Einzelnen verfolgen können, uns doch wenigstens einige Fingerzeige gegeben sind. In der Form solcher Gerbsäuren kreist die Phlobaphen liefernde Substanz noch in den Säften der Prosenchymzellen. Jene Partien derselben, die in die nach Aussen gelegenen, mehr mit der Luft in Berührung befindlichen Zellschichten (Epidermis und äussere Rindenschicht) gelangen, werden dort durch Oxydation zersetzt und scheiden Phlobaphen aus, so wie sich dieser Körper ausscheidet, wenn man die Gerbsäurelösungen an der Luft stehen lässt.

annehmen, dass alles Phlobap
befindlich war.
lchen ist es dann auch vielleicht
, wie die sind, auf welche ich b
and deren mögliche Beziehung z
be.
bei unseren dürftigen Kenntnis
'rage oft nicht zu beantworten
welches die secundären Producte
se sind.
ht zu entscheiden, ob z. B. das
atechusäure, zwei der wichtigst
les Abfbaues oder der Zerstörung
n lässt sich das letztere, denn sie
efunden, und es scheint, dass de
der Kohlenstoffbindungsweise d
und Zuckerarten erfolgt und S
fbindungsweise der aromatischen
Rückbildung sind, auf die nach
die Ausscheidung folgt.
ng von Glucosiden, Paarungen
Substanzen aus den aromatisch
urchgangspunkte in diesen Metar
ewisse *Harze* eine Stelle einne
er diesem Namen nicht blos di
erpene begreift.
e Anzahl von *Terpenharzen* ist na
mmengesetzt, und sie können aus
asserstoffen von der Zusammens
ung:

$$H_{16} + 3\Theta = \mathrm{C}_{20}H_{30}\Theta_2 + H_2\Theta,$$

cht werden.
ören das Terpentinharz, Bdell
, Icica, Mastix, Sandrak....
iedenheiten der Eigenschaften
überträgt sich auch auf dies
en Charakter schwacher Säuren
re Gruppe solcher Harzsäuren

Formel $C_{20}H_{30}O_3$ repräsentirt. So das Laudanum, Euphorbium, Olibanumharz, die Krystalle aus dem Copaivabalsam u. A.

Für die Bildung dieser hat man

$$2C_{10}H_{16} + 4O = C_{20}H_{30}O_3 + H_2O.$$

Man erhält künstlich solche Harze, wenn man Terpene längere Zeit mit alkoholischer Kalilösung kocht, oder in zugeschmolzenen Röhren erhitzt.

Versuche dieser Art hat Dr. Barth mit Terpentin-, Wachholder- und Lavendelöl ausgeführt.

Die dunkelgoldgelben Flüssigkeiten, die aus der Operation zunächst hervorgehen, wurden auf dem Wasserbade eingedampft, dann der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, und hierauf mit Aether ausgezogen.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine weiche, gelbe Harzmasse, die auf dem Wasserbade von den der letzten Mengen der Kohlenwasserstoffe befreit wurde.

Nach 3—4stündiger Einwirkung des Alkalis auf die Oele waren 10—15 p.C. in Harz verwandelt, welches nach einigen Tagen hart, brüchig, colophoniumartig wurde.

Vom Campher verharzt sich bei dieser Behandlung gleichfalls ein Theil ziemlich leicht, und man erhält von solchem Campherharz immer eine Quantität, wenn man nach Berthelot's Vorschrift Camphinsäure darzustellen versucht.

Es ist goldgelb, wird nach längerem Verweilen bei 90—100° völlig geruchlos, und bleibt lange weich und zähe.

Die Analysen gaben:

		Grm. Substanz		Grm. Kohlensäure		Grm. Wasser
I.	Terpentinölharz	0,204	gaben	0,5552	und	0,1772
II.	Lavendelölharz	0,3162	„	0,8739	„	0,2835
III.	Wachholderölharz	0,2884	„	0,836	„	0,2698
IV.	Kampherharz	0,2872	„	0,8306	„	0,2657

	I.	II.	$C_{20}H_{30}O_3$	III.	IV.	$C_{20}H_{30}O_2$
C	74,8	75,4	75,5	79,0	78,9	79,5
H	9,7	9,9	9,4	10,4	10,3	9,9

Die Terpenharze werden von Kalihydrat nur schwer angegriffen und langsam oxydirt. Die Oxydationsproducte sind vornehmlich niedere Glieder aus der Fettsäurereihe, und,

wie sich bei neueren Versuchen gezeigt hat, der Camphresinsäure Schwanert's ähnliche Verbindungen *).

Aus meinen, mit Barth ausgeführten früheren Untersuchungen geht hervor, dass die übrigen Harze, die nicht von Terpenen stammen, sehr verschiedenen Ursprungs sein müssen, und es konnte an den Beispielen der Verharzung des Bittermandelöls, Eugenöls u. A. gezeigt werden, wie die aus solchen Harzen erhaltenen Zersetzungsproducte, die Paraoxybenzoësäure, Protocatechusäure, das Resorcin u. A. entstanden sein können.

Da sie stets Terpenharze eingeschlossen enthalten, so mischen sich diesen auch die Oxydationsproducte derselben bei.

Wenn ferner, wie beim Drachenblut und Gummigutt, Phloroglucin darunter gefunden wird, so weist dies auch auf eine Beimischung der mehrfach erwähnten Phloroglucin liefernden Stoffe hin.

Die botanische Charakteristik der Harze hält sich zumeist an die äussere amorphe, „harzige" Form, und man kann darum, wenn die Pflanzenphysiologen eine Abstammung der Harze aus Gerbstoffen behaupten **), chemischerseits dieser Behauptung um so weniger widersprechen, als nicht nur durch diese Aeusserlichkeiten, sondern auch durch ihre Zersetzungsproducte manche Harze und Gerbstoffe eine Beziehung zu einander zu erkennen geben.

Zu mehr als solchen allgemeinen Schlüssen aber berechtigen die Untersuchungen erst dann, wenn wir durch das Studium der Bildung und Umsetzung einzelner Pflanzenbestandtheile eine klarere Einsicht in die verwickelten und schwer zu überschauenden Processe gewonnen haben, die sich in den Organismen unter Bedingungen abspielen, die so verschieden sind von denjenigen, welche wir künstlich nachzuahmen vermögen.

Noch besitzen wir keine einzige zusammenhängende Untersuchung, die die Entstehung und die Metamorphosen

*) Ich verweise hierüber auf spätere Mittheilungen.

**) Wiesner, Sitzungsber. d. Wien. Akad. 51, 16; im Auszuge: Centralblatt 1866, p. 756.

auch nur eines Pflanzenbestandtheils genau verfolgt hätte, und bevor wir hierüber nicht Auskunft zu geben wissen, ist die grösste Zurückhaltung im Generalisiren gewisser Erscheinungen geboten.

Die vorstehenden Mittheilungen waren noch nicht für die Veröffentlichung bestimmt; allein da ich die Arbeiten, die sie vervollständigen sollten, in nächster Zeit auszuführen verhindert bin, so gebe ich sie, fragmentarisch wie sie sind, und möchte sie nur als Vorarbeiten für spätere Untersuchungen beurtheilt wissen.

LVI.

Notizen.

1) Ammoniakgehalt des Steinkohlenleuchtgases.

Nach Gunning enthält auch das gut gereinigte Leuchtgas Ammoniak, z. B. das Amsterdamer 0,00075 Grm. NH_3 in 1 Liter, d. h. 1 C.-F. in 1000 C.-F. Gas.

Es war zu erwarten, dass das Sperrwasser des Gasometers mehr oder weniger damit gesättigt sein müsse und in der That enthielt das eine Gasometer des Amsterdamer Laboratoriums in 10 C.C. 0,192 Grm. Ammoniak oder Ammoniumbasen, und dies war zwei Jahre im Gebrauch gewesen.

Dies Ammoniak verbrennt nicht im Bunsen'schen Gasbrenner, und wenn man über diesen eine mit reinem Wasser gefüllte Platinschale stellt, so enthält in weniger als einer Stunde das Wasser merkliche Mengen schwefelsauren Ammoniaks.

Da Kohlengas auch Schwefelverbindungen enthält, so entsteht schwefelsaures Ammoniak, welches durch die starke Hitze in Bisulfat verwandelt wird und die Glascylinder der Argand-Brenner angreift. [Dies ist wohl keine genaue Interpretation des Vorgangs für die Entstehung des Beschlags der Glascylinder, der allerdings aus schwefelsaurem Ammoniak besteht. Es ist wohl vielmehr anzunehmen, dass im Moment

LVII.

Ueber die Gerbsäure der Eichenrinde.

Von

A. Grabowski *).

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. October 1867.)

Die wässrige Abkochung zerkleinerter Eichenrinde ist rothbraun und trübe. Versetzt man sie mit Schwefelsäure, so fällt ein brauner, flockiger Niederschlag heraus, der abfiltrirt und mit Wasser behandelt schlammig wird und sich mit Hinterlassung eines braunen Rückstandes grösstentheils wieder löst.

Dieser Fällbarkeit durch Schwefelsäure nach verhält sich der Auszug der Eichenrinde ähnlich dem der Galläpfel, allein während bei dem letzteren diese Fällung wesentlich aus Tannin besteht, aus welchem sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen der Flüssigkeit mit Aether Gallussäure gewinnen lässt, erhält man aus der Schwefelsäurefällung des Eichenrindenauszugs bei der gleichen Behandlung nur Spuren dieser Säure, statt deren aber eine Ausscheidung eines rothen, amorphen Körpers, des *Eichenroths.*

Der Hauptbestandtheil der Eichenrinde ist, nächst dem in ihr abgelagerten Phlobaphen, eine amorphe, durch essigsaures Blei fällbare Gerbsäure, die mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, zerfällt. Ihre Zersetzungsproducte sind das erwähnte Eichenroth und Zucker.

Die gewöhnliche Methode der Bleifällung ist auch hier die beste, die Gerbsäure zu isoliren.

Fällt man das Rindendecoct fractionirt, entfernt den ersten kleineren schmutzigbraunen Antheil des Niederschlags und sammelt nur die spätere, lichtere Partie von reinerer Farbe, wäscht diese aus, zersetzt sie mit Schwefelwasserstoff und dampft das Filtrat vorsichtig ein, so hinterbleibt die Gerbsäure als gelbbraune amorphe Masse.

---

*) Nachtrag zu der Untersuchung: „Ueber einige Gerbsäuren." Dies. Journ. **101**, 97 u. **105**, 360.

durch Salzsäure wieder fällen. Ebenso löst es Weingeist und fällt es Wasser.

Es wurde dieser Reinigung unterzogen und zuletzt lange mit Wasser ausgewaschen.

Die Analysen der bei 120° getrockneten Präparate von mehreren Bereitungen gaben den Kohlenstoffgehalt zwischen 57,2 und 59 p.C., den Wasserstoffgehalt zwischen 4,2 und 4,5.

Das Eichenroth ist wenig verschieden von dem *Eichenphlobaphen.*

Dieses letztere wurde aus der mit Wasser erschöpften Rinde mit Ammoniak ausgezogen und aus der braunen Lösüng mit Salzsäure gefällt *).

So gereinigt wie das Eichenroth gab die bei 120° getrocknete Substanz

	in 100 Th.	
C	55,4	55,3
H	4,3	4,4

Die mit Vermeidung eines Ueberschusses dargestellte mmoniakalische Lösung giebt mit Chlorcalcium und Chlorbaryum braune, flockige Calcium- und Baryumverbindungen.

Nach sorgfältigem Waschen wurden sie auf Porcellan usgetrocknet, zerrieben und für die Analyse bei 130° getrocknet.

Die *Calciumverbindung* und die *Baryumverbindung* gaben nnähernd die Formeln:

$\Theta_{26}H_{24}\Theta_{14}$		$\Theta_{26}H_{22}\Theta a\Theta_{14}$		$\Theta_{26}H_{22}Ba\Theta_{14}$	
C	55,7	C	52,2	C	44,9
H	4,3	H	3,7	H	3,2
		Ca	6,7	Ba	19,7

Oxydirt man das Eichenphlobaphen mit schmelzendem Kalihydrat und trennt die Producte, so wie früher mehrfach eschrieben wurde, so findet man als Endproducte *Phloroglucin* und *Protocatechusäure*, deren Nachweis keine Schwierigeiten bot.

Bei einem andern Versuche dieser Art, wo die Hitze

---

*) Ein Theil Eichenphlobaphen ist auch in der Abkochung der inde (wahrscheinlich durch etwas Alkali gelöst) enthalten.

Es geht in die Fällung über, die Schwefelsäure darin hervorbringt, nd bleibt zurück, wenn man diese mit viel Wasser behandelt.

LVIII.

Ueber die Bestandtheile der Tormentillwurzel.

Von

O. Rembold.

(A. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. October 1867.)

Nachdem ich in einer früheren Untersuchung die Ellagsäure als Zersetzungsproduct des Granatgerbstoffs aufgefunden hatte *), beabsichtigte ich, die Verhältnisse dieser Säure und ihre Beziehung zur Gallussäure näher zu studiren, und versuchte, ob nicht die Tormentillwurzel, die auch unter den ellagsäurehaltigen Materialien genannt wird, eine reichlichere Gewinnung derselben möglich machte als die Granatwurzelrinde und die Galläpfel, aus welchen letzteren die Ausbeute, nach der bis jetzt bekannten Methode wenigstens, eine noch geringe und unzuverlässigere ist.

Ich erreichte zwar meinen Zweck nicht, denn die Ellagsäure ist in der Tormentillwurzel spärlich vorhanden, aber ich habe bei dieser Gelegenheit festgestellt, dass sich ihr Gerbstoff in ein Phlobaphen überführen lässt, welches mit Kalihydrat oxydirt *Protocatechusäure* und *Phloroglucin* liefert, und habe ausserdem in ihr eine ziemlich reichliche Menge der, für die Chinarinden bisher für charakteristisch gehaltenen *Chinovasäure* aufgefunden.

Das wässrige Decoct der gröblich gestossenen Wurzel wurde mit Bleizucker ausgefällt, der Niederschlag ausgewaschen, unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt und die erhaltene Flüssigkeit etwas eingeengt.

Eine Partie derselben wurde neuerdings mit Bleizucker versetzt, und die vom Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit basisch-essigsaurem Blei ausgefällt.

Der erste Niederschlag (a) war blassröthlich, der letztere (b) fast weiss. Beide, wohl ausgewaschen und neuerdings zersetzt gaben die Flüssigkeiten A und B.

A war rothbraun, gab an Aether weder Gallussäure noch

---

*) Dies. Journ. 102, 62.

mentillroth giebt mit dem Baryt eine unlösliche braune Verbindung, die man sorgfältig auswäscht.

Dann zersetzt man sie noch feucht mit Salzsäure, filtrirt und wäscht wieder aus, löst endlich den Rückstand in sehr verdünntem Ammoniak, und fällt das Filtrat mit Salzsäure. Rothbrauner amorpher Niederschlag von den Lösungs- und Verbindungsverhältnissen der Phlobaphene.

Bei 125° getrocknet gab die Analyse:

0,2467 Grm. Substanz gaben 0,5536 Grm. Kohlensäure und 0,0954 Grm. Wasser.

In 100 Theilen: C 61,2, H 4,3.

Das Tormentillroth hat sonach dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Ratanhiaroth von Grabowski und das Kastanienroth von Rochleder und ist damit wahrscheinlich identisch, denn es giebt wie diese beiden, bei der Oxydation mit schmelzendem Aetzkali *Protocatechusäure* und *Phloroglucin*, die nach bekannter Methode getrennt und erkannt wurden.

Die aus dem Bleiniederschlag b erhaltene Flüssigkeit B war fast farblos, und gab beim vorsichtigen Verdampfen unter schwach gelbröthlicher Färbung der Flüssigkeit einen entsprechend gefärbten amorphen zerreiblichen Rückstand von *Tormentillgerbstoff*. Es fand sich, dass derselbe bei 120° getrocknet beinahe dieselbe Zusammensetzung hat wie das Tormentillroth, in welches er sich beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verwandelt, wobei kaum Spuren von Zucker nachweisbar waren.

			$\Theta_{26}H_{22}\Theta_{11}$
C	60,8	60,7	61,2
H	4,6	4,7	4,3

Eine ähnliche Verwandlung erfährt der Kastaniengerbstoff, der sich, bei 100° getrocknet, von dem daraus gebildeten Kastanienroth nur durch $+ H_2\Theta$ unterscheidet.

Der Tormentillgerbstoff fällt Leimlösung und giebt mit Eisenchlorid eine blaugrüne Reaction, die auf Zusatz von Soda dunkelviolettroth wird.

Eine grössere aber sehr unreine Partie dieses Gerbstoffs

LIX.

Ueber die Isodulcitsäure.

Von

G. Malin.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. Wien. Akad. October 1867.)

Isodulcit wurde von Hlasiwetz und Pfaundler der Zucker genannt, der durch die Einwirkung verdünnter Schwefelsäure aus Quercitrin erhalten wird *).

In der betreffenden Abhandlung ist schon erwähnt, dass aus demselben eine, der Zuckersäure ähnliche Säure erhalten werden kann, deren nähere Untersuchung später folgen sollte. Von Prof. Hlasiwetz mit dem Material versehen, habe ich auf seine Veranlassung die folgenden Versuche ausgeführt.

15 Grm. Isodulcit wurden mit Salpetersäure von 1,33 spec. Gew. in einem Kolben oxydirt und die Flüssigkeit unter öfterer Zugabe neuer Säuremengen so lange im schwachen Sieden erhalten, als die Bildung rother Dämpfe andauerte. Nach einer Stunde war die Reaction beendigt; das Ganze wurde dann in eine Schaale gebracht, auf dem Wasserbade der grösste Theil der Salpetersäure verjagt, dann der Rest mit Wasser gehörig verdünnt, bis zur beginnenden alkalischen Reaction mit Kalkmilch versetzt, filtrirt, und die Flüssigkeit mit Bleizuckerlösung gefällt.

Der reichlich entstandene weisse Niederschlag wurde gut ausgewaschen und unter warmem Wasser mit Schwefelwasserstoff zerlegt.

Die vom Schwefelblei getrennte Flüssigkeit gab nun in gelinder Wärme verdunstet einen schwach gefärbten Syrup, der, wenn auch erst nach wochenlangem Stehen, krystallisirte.

Die Krystalle sind körnig, glasartig, durchsichtig, mit Thierkohle leicht zu entfärben, kaum in Weingeist, leicht in Wasser löslich, von rein und angenehm saurem Geschmack, ohne reducirende Wirkung auf eine alkalische Lösung von Kupferoxyd.

*) Dies. Journ. 90, 456.

n Wasserbade schmelzen sie, verlieren
ht und bräunen sich. Uebereinstimmend
getrocketer Substanz bei der Analy
*).

'eber Schwefelsäure getrocknet aber
: sich den Gehalten einiger untersu
isen und zur Formel $\Theta_6H_{10}\Theta_9$ führen.

	$\Theta_6H_{10}\Theta_9$	I.	II.
C	31,9	31,5	31,8
H	4,4	4,7	4,8

'aryumsalz. a) Erhalten durch Absätti
g der Säure mit kohlensaurem Baryt
sich nach dem Auskühlen und liess
llinischen Niederschlag fallen. Die Mu
Eindampfen eine weitere Quantität.

) Weisser Niederschlag, entstanden i
k abgesättigten Säurelösung durch Ch
r wurde etwas ausgewaschen, dann
'esst.

ı grösseren Wassermengen ist er löslic
'ie Analyse der bei 120° getrockneten S

	$\Theta_6H_6Ba_2\Theta_9$	a.	b.
C	19,9	19,5	19,0
H	2,2	2,6	2,3
Ba	38,0	38,3	37,7

alciumsalz. Es wurden zwei Salze a
'origen Salz befolgten Darstellungsweise
ben äusseren Verhältnisse zeigten. Get

	$\Theta_6H_6Ca_2\Theta_9$	a.	b.
C	27,3	27,3	—
H	3,0	3,2	—
Ca	15,2	15,6	15,6

admiumsalz. Wie die vorigen Salze
lich krystallinische Ausscheidungen u

Gefunden wurden:

	nach 5stünd. Trocknen		nach 7stünd. Tr
C	36,3	35,5	40,0
H	3,7	4,0	3,2

	$C_6H_8Cd\Theta_9$	
C	21,4	21,2
H	2,4	2,7

Bleisalz. Der weisse Niederschlag, den Bleizuckerlösung in einer Lösung der Säure hervorbrachte, gab sorgfältig ausgewaschen und zuerst an der Luft, dann bei 120° getrocknet:

	$C_6H_7Pb_3\Theta_9$	$C_6H_6Pb_4\Theta_9$	Gef.
C	13,5	11,3	12,0
H	1,3	0,9	1,3
Pb	58,1	65,1	64,0

Ammoniumsalz. Eine, mit Ammoniak abgesättigte Lösung der Säure erstarrt, nachdem sie syrupdick geworden ist, bei sehr langem Stehen zu strahliger, hygroskopischer Krystallmasse. Durch Fällen einer Lösung derselben mit Silbernitrat entsteht ein

Silbersalz in Form eines weissen, in Wasser ziemlich löslichen Niederschlags, der sich im Licht etwas färbt.

Die verfügbare Menge Materials liess eine weitere Ausdehnung der Versuche über die Isodulcitsäure vorläufig nicht zu. Ihrer empirischen Formel nach ist sie das sauerstoffreichste Glied einer Reihe von Verbindungen, die mit dem Milchzucker beginnt:

$C_6H_{10}\Theta_5$ Milchzucker,
$C_6H_{10}\Theta_6$ Diglycoläthylensäure und Isodiglycoläthylensäure,
$C_6H_{10}\Theta_7$?
$C_6H_{10}\Theta_8$ Zuckersäure,
$C_6H_{10}\Theta_9$ Isodulcitsäure.

Die Isodulcitsäure entsteht aus dem Isodulcit so wie die Oxalsäure aus dem Alkohol.

$$\underbrace{C_2H_6\Theta}_{\text{Alkohol}} + 5\Theta = \underbrace{C_2H_2\Theta_4}_{\text{Oxalsäure}} + 2H_2\Theta.$$

$$\underbrace{C_6H_{14}\Theta_6}_{\text{Isodulcit}} + 5\Theta = \underbrace{C_6H_{10}\Theta_9}_{\text{Isodulcitsäure}} + 2H_2\Theta.$$

Von einer solchen directen Addition vom
ıer natürlich bei der Einwirkung des Kaliums
ıer nur dann die Rede sein, wenn man anni
lbe durch die Zersetzung eines zweiten Mole
sponibel wird, wobei *Cymol* entstehen müsste:

$$\underbrace{2C_{10}H_{16}O}_{\text{Campher}} = \underbrace{C_{10}H_{18}O_2}_{\text{Campholsäure}} + \underbrace{C_{10}H_{14}}_{\text{Cymol}}$$

.er

$$C_{10}H_{16}O + C_{10}H_{15}KO = C_{10}H_{17}KO_2 + $$

Ich kann jedoch über das Vorhandensei
ben der Campholsäure keine directen Beweis
dessen muss man die Schwierigkeit, es unte
ltnissen aufzufinden, berücksichtigen.

Es müsste nach der vorstehenden Beschr
gepressten Steinölmenge enthalten sein, in de
m noch freier Campher und Borneol aufgelöst

Eine Trennung durch fractionirte Destill
rnherein wenig Aussicht auf Erfolg und erw
i einem Versuch als unausführbar.

Da nach den Erfahrungen Kraut's das Cy
allisirbares Dinitrocymol giebt, so wurde mit
s öligen Gemisches eine Behandlung nach se
rsucht (vergl. Ann. d. Chem. 92, 70).

Es entstanden drei Flüssigkeitsschichten, d
lbrothe die nitrirten Producte enthielt; obe
s Steinöl. Die nitrirte Schicht auf einer Schal
erlassen, verdickte sich bei langem Stehen oh
bilden; ebenso wenig konnte durch Lösungs
ı krystallisirter Körper abgeschieden werden.

Zuletzt wurde versucht, das vermuthete
romsäure zu oxydiren und zu diesem Zweck
sch 8 Stunden lang in einem Kolben mit ein
ı chromsaurem Kali und verdünnter Schwefels

Dabei war das Steinöl und der darin gel
ıstentheils unangegriffen geblieben und k
en Scheidetrichter von der sauren Flüssigk
rden. Diese, die übrigens nur dunkelbraun
r, gab an Aether eine ganz kleine Menge ei

in Wasser fast unlöslichen Substanz ab, die durch Lösen in verdünnter Kalilauge und Fällen mit Salzsäure in der Form undeutlicher, mikroskopischer Kryställchen erhalten wurde. Zu vergleichenden Versuchen war ihre Quantität, die nur einige Milligramme betrug, unzureichend.

In einem späteren Bericht theilt Baubigny mit (Zeitschr. f. Chem. 1867, S. 71), dass sich, wie er experimentell nachgewiesen hat, bei der Einwirkung des Natriums auf eine Lösung von Campher in Toluol kein Wasserstoff frei entwickelt, sondern, sich einem andern Theil des Camphers hinzufügend, *Borneol* bildet.

$$3\text{Є}_{10}H_{16}\text{Ө} + 2Na = 2\text{Є}_{10}H_{15}Na\text{Ө} + \text{Є}_{10}H_{18}\text{Ө}.$$

Das Borneol ist von ihm analysirt worden.

Auch bei meinen Versuchen liess sich die Gegenwart dieser Verbindung nachweisen, welche sich, gemischt mit Campher, in der aus der Reaction hervorgehenden Masse befindet, die man von dem öligen Antheil abgepresst, und mit Wasser ausgelaugt hat.

Um das Borneol von dem beigemischten Campher zu trennen, wurde, wie auch Baubigny that, nach Berthelot's Angaben verfahren (Chim. org. fondée sur la synthèse 1, 147), das Gemisch mit Stearinsäure erhitzt, der Campher absublimirt, und das Borneol aus dem Rückstand mit Natronkalk abgeschieden.

Das, durch mehrmaliges Sublimiren gereinigte, in allen Eigenschaften mit Borneol übereinstimmende Präparat gab bei der Analyse:

0,3138 Grm. Substanz gaben 0,8885 Grm. Kohlensäure und 0,334 Grm. Wasser.

	$\text{Є}_{10}H_{18}\text{Ө}$	
C	77,9	77,2
H	11,7	11,8

---

dernd; er schützt die genannten Säuren vor einer Zersetzung, der sie sonst so leicht unterliegen, was theoretisch betrachtet nicht nur nicht vorauszusehen, sondern sehr zu bezweifeln war, zumal die Temperatur allein schon hätte hinreichen können, sie in ihrem Bestand zu gefährden, und selbst Verbindungen von der Zersetzlichkeit der Protocatechusäure, Gallussäure, zeigen unter diesen Verhältnissen eine überraschende, vorläufig kaum zu erklärende Beständigkeit.

Da, wo bei solchen Operationen aber Zersetzungen eintreten, sind die Producte meistens für die Verbindungen so bezeichnend, dass es nur der Ausdehnung der Versuche auf ganze Reihen bedarf, um zu allgemeinen Folgerungen zu führen.

Wir haben gesucht, die Reaction bei einem Studium des Camphers und seiner Derivate zu verwerthen; Verbindungen, deren Beziehungen man zwar richtig bestimmt zu haben scheint, deren innere Constitution aber noch nicht genügend aufgeklärt ist.

Wir beabsichtigten unsere Untersuchung mit der Camphinsäure zu beginnen; allein die Darstellung grösserer Mengen dieser Säure ist so schwierig und zeitraubend, dass wir bald die leichter zu beschaffende Camphersäure wählten.

Durch Erhitzen camphersaurer Alkalien erhält man Phoron; durch Schmelzen mit überschüssigen Alkalien aber bilden sich, wie wir fanden, constant vornehmlich drei Producte, sämmtlich Säuren, deren Trennung und Eigenschaften wir hiermit beschreiben wollen.

Wir konnten leider die Untersuchung nicht ganz zu Ende führen, weil wir beide unseren Wohnort zu verändern genöthigt waren.

Was wir festgestellt haben beschränkt sich auf folgendes.

Schmilzt man Parthien von etwa 15 Grm. Camphersäure mit der dreifachen Menge Aetzkali in einer Silberschale so lange bis die Wasserstoffentwicklung eintritt, mässigt dann das Feuer und erhitzt weiter bis der Schaum wieder einsinkt, löst dann die Schmelze in Wasser auf und übersättigt mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich bei gelungener

' eine kleine Menge eines brau
ches man durch ein nasses Filter
erkt beim Absättigen sogleich
Fettsäuren. Aus der filtrirten F
ersetzungsproducte durch mehrma
agezogen werden.

er wurde abdestillirt, der Rück
nnt, und nun der flüchtige Theil
re Destillat wurde mit Ammo
asten concentrirt, und dann
ilbersalz dargestellt, welches sog
ser, krystallinischer Niederschla
Verunreinigung des käuflichen
gelangt aber bei dieser Bereitu
lber in das Präparat, und es ist
ng des Ammoniaksalzes zu erhit
ng von Silbersalpeter zu zerse
m Dunkeln krystallisiren zu lass
Bereitungen ergaben das Salz
eine, warzige oder körnige Agg
er abgewaschen, zuerst über
getrocknet, analysirt wurden.

ltenen Zahlen von drei Präparat
timmend, allein sie zeigten doc
res Silber, oder ein Gemisch vo
n Silber bezogen werden können.

$H_7Ag\Theta_2$	$\Theta_5H_9Ag\Theta_2$	Gef.	
24,6	28,7	23,4	29
3,6	4,3	3,3	4
55,4	51,7	56,4	51

e Versuche hatten ergeben,
ibenden Theil der nichtflüc
welche die Eigenschaft besi
lksalz zu verwandeln, wenn
k übersättigt, mit Chlores

älte bleibt alles unveränder
tsteht eine reichliche Auss

zes, welches aus undeutlich krystallinischen Flocken und Körnern besteht.

Dieses Verhalten wurde benutzt, um diese Säure zu isoliren.

Der ganze Rückstand von der Destillation wurde, wie angegeben, behandelt, das herausgefallene Salz abfiltrirt und gut ausgewaschen. Die davon abgelaufene Flüssigkeit sei mit A bezeichnet.

Das Kalksalz selbst, noch etwas gefärbt, wurde mit Wasser in einen Kolben gespült und unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bis zur völligen Zersetzung erhitzt, dann vom ausgeschiedenen Gyps abfiltrirt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt und die ganze wasserklare Flüssigkeit wieder mit Aether ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein kaum gefärbter syrupöser Rückstand, der mit Wasser aufgenommen (wenn er sich milchig trübt, durch ein nasses Filter klar filtrirt) und wieder etwas eingedampft wird. Bald bilden sich dann farblose, drusig und sternförmig verwachsene Krystallgruppen, Körner und Rinden.

Durch Abspülen mit kaltem Wasser entfernt man eine geringe Menge Mutterlauge und nach einmaligem Umkrystallisiren hat man die Verbindung völlig rein. Sie ist von starkem rein sauren Geschmack, in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich, enthält kein Krystallwasser und schmilzt bei 114° C.

Bei der Destillation für sich liefert sie, ohne dass ein Rückstand in der Retorte bleibt, ein wasserhelles Oel, welches erst nach einigen Stunden Krystalle ansetzt.

Diese gleichen in ihrem Verhalten der früheren Verbindung und gaben namentlich noch die charakteristische Kalkreaction.

Wir haben die *Säure*, das *Kalksalz* und ein *Silbersalz* analysirt.

Das *Kalksalz* ist im reinen Zustande ein kreideweisses, leichtes, krystallinisches, beim Reiben elektrischwerdendes Pulver.

Das *Silbersalz* ist ein weisser Niederschlag, der auf Zu-

Zersetzung in dieser Weise, so wäre die von uns neben Pimelinsäure gefundene Fettsäure vielleicht nur ein secundäres Product aus der Pimelinsäure und nicht ein primäres aus der Camphersäure.

In der oben mit A bezeichneten Flüssigkeit ist noch eine Säure enthalten, die in folgender Weise daraus erhalten wurde.

Die Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, der ausgeschiedene Gyps abfiltrirt, das noch etwas gefärbte Filtrat mit Thierkohle gekocht, dadurch entfärbt, filtrirt und nach dem Auskühlen mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether hinterlässt beim Abdestilliren einen fast farblosen, sehr sauren Syrup, der immer noch eine Beimengung der flüchtigen Fettsäuren enthält, die man durch Destillation abscheiden kann.

Eine Trennung von diesen lässt sich durch Fällen seiner wässerigen Lösung mit Bleizucker bewerkstelligen.

Auf diesen Zusatz fällt ein weisser, käsiger, schwerer Niederschlag heraus, aus dem man die Säure wieder durch Zersetzung desselben mit Schwefelwasserstoff gewinnen kann.

In der Flüssigkeit, die von der, durch Bleizucker entstandenen Fällung abläuft, fällt Bleiessig noch einen weiteren Theil, der sich mit dem ersten als identisch erwies, wesshalb man gleich anfangs total mit basischem Bleisalz ausfällen kann.

Die, durch gelindes Verdunsten ihrer wässerigen Lösung erhaltene Säure, ihrer Menge nach eines der Hauptproducte der Zersetzung der Camphersäure, nimmt keine feste Form an; ist eine äusserlich der Camphresinsäure Schwanert's*) ähnliche Verbindung, lässt sich aber von dieser schon dadurch unterscheiden, dass sie mit Silberlösung keine Fällung giebt.

Ein Silbersalz entsteht erst, wenn man sie zuvor mit Ammoniak neutralisirt hat und auch dann nur in etwas concentrirter Lösung.

Es ist weiss, amorph und wenig veränderlich an der Luft.

Mit kohlensauren Erden abgesättigt erhält man Lösungen

*) Ann. d. Chem. 128, 77.

Die Krystalle zeigten die Zusammensetzung des *Camphersäureanhydrids.*

	$C_{10}H_{14}O_3$		
C	65,9	65,5	65,4
H	7,7	7,7	7,7

LXII.

Synthese des Neurins.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. 65, p. 1015.)

Bekanntlich hat Liebreich aus dem Gehirn eine Phosphor und Stickstoff enthaltende Substanz gewonnen, welcher er den Namen Protagon gegeben hat. Wird dieser Körper der Einwirkung einer Lösung von concentrirtem Barytwasser unterworfen, so spaltet er sich in Phosphorglycerinsäure und eine starke Base, das Neurin. Baeyer hat kürzlich gezeigt, dass das Neurin eine Oxäthyl enthaltende Base ist, welche ein Hydrat des Oxäthylammonium repräsentirt, in dem 3 At. Wasserstoff durch 3 Methylgruppen vertreten sind:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ C_2H_4(OH) \end{matrix}\right\} NOH}_{\text{Hydrat des Oxäthylammonium}} \qquad \underbrace{\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_4(OH) \end{matrix}\right\} NOH.}_{\text{Hydrat des Oxäthyltrimethylammonium}}$$

Diese Thatsache hat ihn zu der Annahme geführt, dass die Synthese des Neurins ausgeführt werden könne durch Einwirkung von Jodmethyl auf Oxäthylammoniumhydrat, welches sich, wie ich gezeigt habe, gleichzeitig mit anderen Oxäthyl enthaltenden Basen bei Einwirkung des Aethylenoxyd auf Ammoniak bildet. Bis jetzt habe ich nur geringe Mengen dieser reinen Base oder ihrer Chlorverbindung erhalten können, weil es schwer ist, sie von der Chlorverbindung des Dioxäthylammonium zu trennen. Ich habe zur Darstellung dieser Basen noch einen anderen Weg gezeigt, näm-

fügt, so bildet sich kein Niederschlag, und setzt die Flüssigkeit erst beim Eindampfen bis zur Syrupconsistenz Krystalle ab; aber auf Zusatz von Alkohol bildet sich sogleich ein Niederschlag, dem nach der Analyse die Zusammensetzung $(CH_3)_3(C_2H_4OH)NCl + PtCl_2$ zukommt.

Wenn man das Chloroxäthyltrimethylammonium mit feuchtem Silberoxyd zersetzt, so wird das Hydrat abgeschieden, welches nach dem Verdampfen in der Form einer syrupartigen Flüssigkeit zurückbleibt. Dieselbe zersetzt sich beim Erhitzen, unter Verbreitung eines lebhaft ammoniakalischen Geruchs.

Die angeführten Analysen so wie die Art der Bildung der Oxäthylenbase scheinen mir allen Zweifel über ihre Zusammensetzung zu beseitigen, welche die des Neurins ist. Es bleibt noch übrig, die beiden Körper genau zu vergleichen, um zu entscheiden, ob nicht vielleicht ein Fall ganz feiner Isomerie vorliegt.

LXIII.

Identität des künstlichen und natürlichen Neurins.

Von

Ad. Würtz.

(Compt. rend. t. **66**, p. 773.)

Vor einiger Zeit habe ich die ersten Resultate meiner Untersuchung über das Neurin mitgetheilt, welches ich durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenchlorhydrat erhielt. Das Chlorhydrat des Trimethyloxäthylammoniums schien mir identisch zu sein mit dem Chlorhydrat des aus dem Gehirn dargestellten Neurins. Beim Auflösen der trockenen Salze in Alkohol, welcher vorsichtig mit einer Schicht wasserfreien Aethers bedeckt war, wurden beide in langen zerfliesslichen Nadeln erhalten. Das Chlorhydrat des natürlichen Neurins wurde durch Schwefelwasserstoff vom Goldchlorid getrennt, und die vom Schwefelgold abfiltrirte Lösung zuerst im Wasserbad, dann im luftleeren Raum verdampft.

ndung des Trimethyloxäth
in Wasser, unlöslich in
durch Alkohol gebildeten
eiwilliger Verdampfung de
ntvollen klinorhombischen
ab, die leicht von betr
et erhalten werden können.
g des Chlorhydrats des na
it Goldchlorid erhaltenen
ndung, wurden Krystalle
t in Wasser und Unlösl
vollständig übereinstim
rystallform ist noch d
ie Friedel nächstens

aften des Neurinchlor
nd, ist die charakteris
serstoffsäure. Die Ox
Einwirkung in eine Jod

$$HJ = HCl + \underbrace{\begin{matrix}(CH_3)_3 \\ (C_2H_4J)\end{matrix}\Big\} NJ}_{\text{Trimethyljodäthy- ammoniumjod}}$$

rimethyljodäthylammon
Vasser, und scheidet s
sgezeichneten Krystall
Jodwasserstoffsäure be
Temperatur von 140°
ien Neurins erhalten.
Vasser und Silberoxy
r in das Hydrat der

$$_2O = \underbrace{\begin{matrix}(CH_3)_3 \\ (C_2H_3)\end{matrix}\Big\} N.OH}_{\text{Trimethylvinyl- ammoniumhydrat}} + 2A$$

keit dieser Reaction,
periren mit dem Jodä

chen Neurins festgestellt. Sättigt man das aus dem Jodür durch Einwirkung von Silberoxyd entstehende Hydrat mit Salzsäure und fügt dann Goldchlorid hinzu, so erhält man einen gelben Niederschlag, der sich in kochendem Wasser löst und beim Erkalten in kleinen Krystallen abscheidet, welche die Verbindung von Goldchlorid mit Trimethylvinylammonium darstellen:

$$\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\(C_2H_3)\end{matrix}\right\}NCl + AuCl_3.$$

Eine verdünnte Lösung des Trimethyloxäthylammoniumhydrats (freien Neurins) kann ohne merkliche Zersetzung zum Sieden erhitzt werden. Anders verhält es sich mit einer concentrirten Lösung. Dieselbe entwickelt Trimethylamin, wie auch beim natürlichen Neurin beobachtet ist. Diese Zersetzung geht jedoch nicht allein vor sich. Lässt man den Kolben, in welchem die Lösung vollständig verdampft ist und in dem sich kein Neurin mehr befindet, erkalten, so condensirt sich eine kleine Menge einer dicken, leicht braun gefärbten Flüssigkeit. Dieser Körper siedet nur bei einer höheren Temperatur. Ich habe daraus eine kleine Menge einer über 190° C. siedenden Flüssigkeit erhalten, welche die Eigenschaften des Glykols zeigt. Mit trockenem Kali erhitzt entwickelt der Körper reines Wasserstoffgas. Salpetersäure oxydirt ihn lebhaft. Seine Bildung erklärt sich leicht.

Trimethyloxäthylammoniumhydrat kann sich bei Einwirkung von Wärme in Trimethylamin und Glycol zerlegen.

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}(CH_3)_3\\C_2H_4.OH\end{matrix}\right\}N.OH}_{\text{Trimethyloxäthylammoniumhydrat}} = \underbrace{(CH_3)_3N}_{\text{Trimethylamin}} + \underbrace{C_2H_4\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.}_{\text{Glykol}}.$$

Diese Reaction ist das erste Beispiel der Bildung von Glykol aus einem natürlichen Product.

Ich glaube nicht, dass die Reaction so einfach ist, wie obige Gleichung anzeigt. Es kann zur selben Zeit eine gewisse Menge Aethylenoxyd entstehen, und in der That geht die oben genannte dicke Flüssigkeit nicht vollständig beim Siedepunkte des Glykols über, sondern die letzten Portionen destilliren oberhalb 200° C. über, als wenn eine kleine Menge

stenz zahlreicher mit dem Neurin isomerer Basen anzeigt. Folgende Formeln geben die Constitution einiger dieser Basen.

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ C_2H_5 \\ H \\ C_2H_4.OH \end{matrix}\right\} N.OH \qquad \left.\begin{matrix} C_3H_7 \\ H \\ H \\ C_2H_4.OH \end{matrix}\right\} N.OH \qquad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \\ H \\ C_3H_6.OH \end{matrix}\right\} N.OH$$

Methyläthyloxäthylammoniumhydrat — Propyloxäthylammoniumhydrat — Aethyloxypropylammoniumhydrat

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ H \\ C_3H_6.OH \end{matrix}\right\} N.OH \qquad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ C_5H_{10}.OH \end{matrix}\right\} N.OH.$$

Dimethyloxypropylammoniumhydrat — Oxamylammoniumhydrat

Von diesen Basen habe ich die letztere durch Einwirkung des Amylglykolmonochlorhydrins auf Ammoniak darzustellen versucht. Ich habe ein Platinsalz erhalten, welches von dem des Neurins vollständig verschieden ist und die Zusammensetzung der entsprechenden Vinylbase zu haben scheint.

Ausserdem habe ich durch Einwirkung von Trimethylamin auf Aethylenchlorhydrat eine homologe, dem Neurin ähnliche Verbindung erhalten, die ich in einer nächsten Mittheilung beschreiben werde.

LXIV.

Neue Nitrile der Fettsäurereihe.

Da die Isomerie der Nitrile der Fettsäurereihe, welche durch trockene Destillation der Doppelsalze von Cyansilber mit der Jodverbindung eines Alkoholradicals entstehen, auf diesem Wege weder rein noch in irgendwie erheblicher Menge erhalten werden können, hat A. Gautier (Compt. rend. t. 66, p. 863 und 901) einen anderen Weg zu ihrer Darstellung eingeschlagen, welcher erlaubt, dieselben in grösserer Menge und vollkommen rein zu erhalten.

halten, da die Einwirkung der Säure sehr heftig ist und die Körper weiter zersetzt.

Wasser zersetzt die verschiedenen Salze unter grosser Wärmeentwickelung. Es bildet sich eine geringe Menge Ameisensäure, ausserdem Propionsäure und Chlorammonium. Diese Körper entstehen wahrscheinlich durch die Umwandlung der Nitrile in die gewöhnlichen, welche Vf. auch beim Erwärmen derselben in zugeschmolzenen Röhren auf 180° C. bemerkt hat.

Ausser den oben abgehandelten Verbindungen beschreibt Vf. (Compt. rend. t. 67, p. 723) zwei neue ähnliche Verbindungen des Radicals Propyl, denen er die Formeln

$$N\begin{cases}C\\(CH_3-CH-CH_3)\end{cases} \text{ und } N\begin{cases}H_2\\(CH_3-CH-CH_3)\end{cases}$$

zulegt.

Um die erste Verbindung zu erhalten, verfährt man auf ähnliche Weise wie bei der Darstellung der schon beschriebenen. Das Isopropylcarbylamin ist eine Flüssigkeit von ähnlichem Geruche wie die schon bekannten, anfangs ätherisch und angenehm, an das reine Aceton erinnernd, später die Kehle reizend. Es siedet bei 87° C., ist löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser.

Es verbindet sich mit Säuren, und die Salze zersetzen sich fast augenblicklich mit Wasser. Mit wässeriger Salzsäure behandelt, wird das Isopropylcarbylamin nicht so leicht zersetzt, wie die Carbylamine mit 1 und 2 At. Kohlenstoff. Bringt man eine Schicht desselben auf wässerige Salzsäure, so vereinigen die beiden sich schwer in der Kälte und man muss die Einwirkung durch Schütteln befördern. Destillirt man die Masse, so findet man einen Theil des Isopropylamins in eine ölige Flüssigkeit umgewandelt, welche gegen 220° C. siedet. Dieselbe kann nur Isopropylformamid sein, das sich nach der Gleichung

$$N\begin{cases}C\\C_3H_7\end{cases} + H_2O = N\begin{cases}H\\CHO.\\C_3H_7\end{cases}$$

gebildet hat.

Um die Einwirkung der Säure und des Wassers auf

LXV.

Ueber das Conchinin.

Die Base, welche bis jetzt unter verschiedenen Namen: Chinidin, β-Chinin, B-Chinin, Cinchotin, krystallisirtes Chinoidin und Pitoyin beschrieben ist, nennt Hesse Conchinin, weil sie viel Aehnlichkeit mit Chinin, aber auch mit Cinchonin hat (Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 357). Zu den reichlichen von v. Heyningen, Koch, de Vry, Pasteur u. A. gelieferten Beobachtungen giebt der Vf. noch einen Beitrag, dem wir einiges entlehnen.

Zur Darstellung der Base, die am reichlichsten in den Pitoya-Rinden (1,6 p.C.) auftritt, ist das beste Material das käufliche Chinoïdin, in welchem sie gewissermaassen angehäuft sich vorfindet. Man schüttelt das Chinoïdin mit der [illegible]en Menge Aether zu wiederholten Malen, destillirt die filtrirten Aetherauszüge, löst den Rückstand in verdünnter Schwefelsäure und fällt die zuvor genau mit Ammoniak neutralisirte Lösung durch Seignettesalz, so lange noch Niederschlag entsteht. Es fallen die Tartrate der linksdrehenden Basen Chinin und Chinidin (des Vfs., Cinchonidin Pasteur's) aus und gelöst bleiben die Tartrate der rechtsdrehenden Basen Cinchonin und Conchinin (des Vfs., Chinidin Pasteur's). Setzt man nun zum Filtrat, welches mittelst Thierkohle entfärbt, hinreichend verdünnt und erhitzt worden, Jodkalium, so scheidet sich beim Erkalten jodwasserstoffsaures Conchinin als krystallinisches Pulver ab. Dieses zersetzt man durch Ammoniak, löst es nochmals in Essigsäure, um durch Thierkohle zu entfärben und fällt es wieder durch Ammoniak. Schliesslich krystallisirt man die Base aus heissem Alkohol.

Grosse vierseitige glänzende Prismen, die leicht verwittern, bei 15° C. 2000 Th. Wasser, bei 10° C. 35 Th. und bei 20° C. 22 Th. Aether und bei 20° C. 26 Th. Weingeist von 80 p.C. zu ihrer Lösung bedürfen. Schmelzpunkt 168° C., krystallinisch erstarrend. Stark erhitzt verkohlt es ohne Sublimat zu geben.

Die kleinen Krystalle, in welche sich die aus ihren Salzen

glänzende Prismen, die in 400 Th. Wasser von 10° C. sich lösen und bei 100° schmelzen.

Weinsaures Conchinin-Antimonoxyd bereitet der Vf. durch Fällen eines neutralen Salzes des Alkaloids mit Brechweinsteinlösung, wobei lange seideglänzende Nadeln, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_8H_5Sb_2O_{14} + 8\dot{H}$, sich abscheiden. Sie lösen sich in 540 Th. Wasser von 20° C. und verlieren bei 100° ihr Krystallwasser.

Das *Succinat*, $C_{40}H_{24}N_2O_4 . C_8H_6O_8 + 4\dot{H}$. Sehr feine Prismen, die unter 100° schmelzen, ihr Wasser verlieren und krystallinisch erstarren. Unlöslich in Aether, leicht löslich in Alkohol und Wasser. 1 Th. Salz braucht 41,5 Th. Wasser.

Das Acetat konnte der Vf. nicht, wie Heijningen, krystallisirt erhalten.

Das *Ferrocyan-Conchinin* scheidet sich aus saurer, erwärmter und nicht zu concentrirter Lösung in goldglänzenden Prismen, sonst als gelbes Krystallpulver aus.

LXVI.

Verhalten mehrerer Alkaloide gegen die Salze des Zinks, Quecksilbers, Zinns und Molybdän bei Anwesenheit von Sulfocyanüren.

W. Skey beobachtete, dass unter den in der Aufschrift angegebenen Bedingungen in den sauren Lösungen mehrer Alkaloide Niederschläge entstehen, welche er wahrscheinlich für Schwefelcyan-Doppelsalze der Metalle mit den Alkaloiden ansieht (Chem. News 1868, No. 434, p. 150).

Um sich vor Täuschung zu hüten, ist es zweckmässig, die Lösungen sowohl der Alkaloide wie der Metalle so verdünnt anzuwenden, dass in jeder für sich durch das Sulfocyanür keine Fällung entsteht.

Im Allgemeinen sind jene Niederschläge unlöslich in kaltem, mehr löslich in heissem Wasser und leicht in Alkohol; sie werden nur wenig angegriffen durch Salze und Schwefelsäure, aber durch Alkalien zersetzt.

Folgendes sind ihre physikalischen Eigenschaften:

Chinin- und *Platinsalz* liefern einen gelben krystallinischen Niederschlag, der unter 93° C. schmilzt. — Mit *Goldsalz* entstehen körnige Krystalle. — Mit *Wolframsalz* (d. h. wolframsaurem Alkali) ein gelber gallertartiger Niederschlag, leicht schmelzbar und allmählich grün werdend.

Atropin- und *Goldsalz* (Rhodanid in Rhodankalium gelöst) geben rothe ölige Tropfen.

Nicotin- und *Eisenrhodanid* sind ein rothes Oel in durchfallendem, grün im reflectirten Licht, metallglänzend. — Mit *Platinsalz* eine dunkelrothe krystallinische Substanz.

Veratrin- und *Eisensalz* blassrothe, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Strychnin- und *Platinrhodanid* bilden blauröthliche Krystalle, schwach in Wasser, besser in Rhodankalium löslich.

Das rothe *Chromrhodanid* bildet mit den Alkaloiden meist flockige oder gelatinöse Niederschläge, mit Nicotin eine purpurne halbfeste Masse, die mit Kalilauge erhitzt schmilzt und roth wird.

LXVII.

Xylolschweflige Säure und Benzol-Derivate.

F. Lindow und R. Otto haben nach dem früher (dies. Journ. 102, 250) angegebenen Verfahren xylolschweflige Säure dargestellt und deren Verhalten gegen Chlor, Kalihydrat, Wasserstoff u. s. w. untersucht (Ann. d. Chem. u. Pharm. 146, 233).

Das erforderliche Xylol wurde aus rohem Steinkohlenöl *fractionirt*, bis der Siedepunkt 139—141° war. Man verwandelte es in Sulfoxylolsäure und destillirte deren Natronsalz mit Phosphorchlorid. Das so gewonnene Sulfoxylolchlorür, in reinem Aether gelöst, lieferte mit Natriumamalgam das xylolschwefligsaure Natron, welches durch Salzsäure zersetzt die xylolschweflige Säure als bräunliches Oel gab. Durch Lösen in Barytwasser, Filtriren durch Thierkohle und Zersetzen mit Salzsäure erhält man endlich die xylolschweflige Säure als schwach gelbliches geruchloses Oel, nur wenig

bildet eine gelbliche ölige Masse, die durch Zink und Schwefelsäure sofort in Xylylsulfhydrat übergeht:

$$\Theta_{16}H_{18}S_2\Theta_2 + 6H = 2\Theta_8H_{10}S + 2H_2\Theta.$$

Salpetrige Säure verwandelt die in Alkohol gelöste xylolschweflige Säure in eine harzige Masse, aus der Wasser Nitrosulfoxylolsäure auszieht und Aether einen Theil löst. Das Ungelöste ist krystallinisch, löslich in heissem Weingeist und liefert Krystalle, schmelzbar bei 154—155° und bestehend aus 50,6 p.C. C, 5,5 p.C. H, 5,1 p.C. N.

In *rauchender* Schwefelsäure löst sich xylolschweflige Säure zuerst mit gelber, dann grüner, zuletzt indigblauer Farbe.

Sulfobenzolamid, mit 2 Mol. Kalihydrat geschmolzen, bildet unter Entweichen von Wasser eine leicht lösliche Verbindung, aus der Säuren das Amid wieder abscheiden. Stärker erhitzt, entweicht bei 250—300° Ammoniak und nun scheiden Säuren Phenol und schweflige Säure ab.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5S\Theta_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N + 3KH\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\K\end{matrix}\right\}\Theta + NH_3 + K_2S\Theta_3 + H_2\Theta.$$

Sulfochlorbenzolamid verhält sich ähnlich, aber es bildet sich nicht dabei, wie erwartet wurde, Monochlorphenol, sondern Salzsäure scheidet aus der wässrigen Lösung des Reactionsproducts einen braunen harzigen Stoff ab, aus welchem Aether eine in grossen breiten Krystallen anschiessende Substanz auszieht.

Sulfobenzolchlorür (3 Mol.) und Cyankalium (4 Mol.) in alkoholischer Lösung geben bei Zusatz von Wasser ein braunes Harz, welches Kalilauge theilweise löst und Phenylbisulfür $(\Theta_6H_5)_2S_2$ hinterlässt. Dieses aus Alkohol umkrystallisirt, bildet weisse, bei 61—62° schmelzende Nadeln.

Chlorbenzolschweflige Säure und Natriumamalgam zerlegen sich nach längerer Berührung in benzolschweflige Säure und Chlornatrium. Nebenbei bildet sich ein wenig süsslich riechendes Oel, welches unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Weingeist, nach und nach krystallinisch erstarrt.

selben auch erzielt werden können, erfordert viel Zeit und kann deswegen zu rasch auf einander folgenden Bestimmungen nicht benutzt werden.

Jetzt aber, wo das Jod sowohl im freien Zustande, als auch in Form verschiedener Salze, eine so überaus wichtige medicinische Anwendung findet, ist es von Wichtigkeit, nicht nur die Gegenwart desselben mit Leichtigkeit nachweisen zu können, sondern auch den Durchgang desselben durch die thierischen Körper zu verfolgen.

Zum qualitativen Nachweis des Jods besitzen wir ausgezeichnete Reactionen, nämlich die blaue Färbung der Stärke, oder die charakteristische Färbung des Aethers, Benzins und Schwefelkohlenstoffs. Zumal diese letzte Reaction ist in neuester Zeit vorzüglich in Anwendung gebracht, und auf diese Erscheinung stütze ich auch die hier auseinanderzusetzende Methode der quantitativen Bestimmung dieses Körpers.

Bereitet man sich eine Jodkaliumlösung von einem bestimmten Gehalt und setzt man zu bestimmten verschiedenen Quantitäten dieser Lösung gleiche Quantitäten von Schwefelkohlenstoff und darauf einige Tropfen Untersalpetersäure, oder auch nur rauchende Salpetersäure hinzu, so wird alles Jod in Freiheit gesetzt. Führt man diese Versuche in kleinen Glasflaschen mit gut schliessenden Glasstöpseln aus, so kann man nach dem Zusatz der Säure den Inhalt umschütteln, wodurch das in Freiheit gesetzte Jod vollständig vom Schwefelkohlenstoff aufgelöst wird und denselben mehr oder weniger intensiv färbt. Füllt man darauf das Fläschchen mit reinem Wasser an, so kann man bald darauf die überstehende saure Flüssigkeit mit einem kleinen Heber abziehen und durch wiederholtes Aufgiessen von Wasser den Inhalt so auswaschen, dass man schliesslich im Fläschchen unter einer Schicht reinen Wassers gleiche Quantitäten Schwefelkohlenstoff hat, die von verschiedenen, aber bestimmten Jodquantitäten gefärbt sind.

Zur Darstellung solcher verschiedenen Färbungen benutzte ich eine Jodkaliumlösung von 1 Grm. Jodkalium in 1000 C.C. Grm. Wasser, folglich waren in 1 C.C. dieser Lösung

lkalium oder 0,00076 Jod enthalten; fe
lerartig, dass 21 Tropfen derselben 1
om Schwefelkohlenstoff wurden zu
5 C.C. angewendet. Unter Beobachtung
wurde folgende Reihe von Normal-Fä
nämlich;

Anzahl der Tropfen der Normal-lösung	Jodkalium	Jod
1	0,000048	0,000036
2	0,000096	0,000072
3	0,000144	0,000108
4	0,000192	0,000144
6	0,000288	0,000216
8	0,000384	0,000288
10	0,000480	0,000360
12	0,000576	0,000432
14	0,000672	0,000504
18	0,000864	0,000648
21	0,001000	0,000756
30	0,001440	0,001080

n Zusammenhalt dieser so bereiteten
kann man in ausgezeichneter Weise die
rscheiden und wird in der Anordnung
einen Fehler begehen. Natürlich sind
dieser Lösungen noch mehrere Bemer
hen. So füllte ich die ausgewasche
des sicheren Vergleiches wegen in
on reinem weissen Glase von gleicher
ge von 15 Cm. bei 8 Mm. innerem
Diese Röhren wurden später zugeschmo
denselben der gefärbte Schwefelkohle
einen Schicht von Wasser befindet.
alten sich die Farben des Schwefelkoh
e merkliche Veränderungen, nur mus
haben, dass die Röhren sehr sorgfäl
umal nicht organische Substanzen enth
genwart in kurzer Zeit Schwächungen

gen hervorgerufen werden. Ferner muss man diese gefüllten Röhren vor grellem Licht und noch mehr vor den directen Sonnenstrahlen schützen, da diese Veränderungen der Färbungen hervorrufen. Hieraus folgt: dass es am besten, richtigsten ist, wenn man diese Röhren an einem dunklen kühlen Orte aufbewahrt, wo man sicher vor Umänderungen der Färbungen sein kann.

Solche so hergestellte Normal-Färbungen von Schwefelkohlenstoff benutzte ich zur quantitativen Bestimmung von Jod in verschiedenen Mineralquellen des Kaukasus, vorzüglich aber in verschiedenen thierischen Flüssigkeiten, wobei ich den qualitativen Nachweis des Vorkommens von Jod immer gleich mit der quantitativen Bestimmung verband und erreichte dieses durch eine einfache Vergleichung einer erhaltenen Färbung von 5 C.C. Schwefelkohlenstoff oder eines Vielfachen desselben mit den Normallösungen. Um diesen Vergleich sicher ausführen zu können, muss man auch bei jedem einzelnen Versuch den gefärbten Schwefelkohlenstoff in eine Glasröhre von oben angegebenen Dimensionen hineinfüllen; natürlich ist hier ein Zuschmelzen der Röhre nicht erforderlich.

In welcher Weise man die Stellung der durch den Versuch erhaltenen Färbung des Schwefelkohlenstoffs in der Reihe der Normal-Scala feststellt und somit den Jodgehalt bestimmt, das hängt von den einzelnen Persönlichkeiten ab. Es lassen sich hierfür keine bestimmten Regeln festsetzen, nur kann ich anführen, dass ich den Vergleich auf einer weissen Unterlage von Papier bei auffallendem Lichte ausführte.

Unter Anwendung dieser Methode sind 2 Reihen von Jodbestimmungen im Harn ausgeführt worden, in welchen wir den besten Beleg für die Anwendbarkeit dieser Methode finden. Zuerst müssen wir aber über die Ausführung des Versuchs bei Untersuchungen von Harn einige erklärende Worte geben.

Wie angeführt, beruht die in Vorschlag gebrachte Methode auf der Erscheinung, dass aus einem jeden Jodmetall, das im Harn aufgelöst ist, durch Untersalpetersäure das Jod ausgeschieden und von hinzugesetztem Schwefelkohlenstoff

Ist zum Versuch 1 C.C. Harn hinreichend, so tritt nur in sehr seltenen Fällen diese Erscheinung ein, doch wenn man 10 C.C., oder noch mehr Harn anwenden muss, fast regelmässig; sie kann aber mit Leichtigkeit umgangen werden, wie wir aus dem Folgenden, wo die Ausführung des Versuchs beschrieben werden soll, kennen lernen.

In ein birnförmiges Fläschchen von 50 C.C. Inhalt mit gut schliessendem Glasstöpsel giesst man 20 C.C. Wasser, darauf 1 C.C. des zu untersuchenden Harns und nun 5 C.C. Schwefelkohlenstoff. Der Inhalt wird leicht umgeschüttelt und darauf aus einer kleinen Pipette einige Tropfen rauchender Salpetersäure in das Fläschchen gegossen, das gleich darauf geschlossen wird. Schüttelt man nun das Fläschchen, wobei man mit einem Finger den Glasstöpsel festdrücken muss, damit er nicht durch die Erwärmung und Ausdehnung des Schwefelkohlenstoffs herausgeschleudert wird, und überlässt es dann der Ruhe, so sammelt sich der Schwefelkohlenstoff rasch am Boden an. Man lüftet vorsichtig den Stöpsel, füllt das Fläschchen voll mit Wasser — je kälter das Wasser ist, desto besser, wie es überhaupt gut ist, diese Bestimmungen bei möglichst niedriger Temperatur auszuführen — schüttelt es um, lässt es absetzen und zieht mit einem kleinen Heber das Wasser ab. So wäscht man den Schwefelkohlenstoff 2 oder 3 Mal mit Wasser aus, und der Versuch ist dann so weit gediehen, dass man des Vergleichs wegen den gefärbten Schwefelkohlenstoff in die vorbereitete kleine Glasröhre übergiessen kann.

Muss man aber zum Versuch eine grössere Quantität Harn verwenden, wie z. B. 10 oder 100 C.C., so muss man zuerst die abgemessene Quantität des Harns entweder in einem kleinen Glaskolben, oder in einer Schale im Wasserbade unter Zusatz von Aetzkali fast bis zum Trocknen abdampfen, dann zum Rückstand, der eine dunkelbraune Farbe hat, eine concentrirte Salmiaklösung hinzufügen und nun wieder so lange abdampfen, bis die Flüssigkeit neutral reagirt und nicht mehr nach Ammoniak riecht. Ist dieses erfolgt, so giesst man die erkaltete Flüssigkeit ins Fläsch-

Zweite Versuchsreihe.

Am 6. Juni 2 Uhr Nachmittags nahm dieselbe Person A 0,5 Grm. = 8,048 Gran Jodkalium in 25 C.C. Wasser gelöst ein und darauf am 7. Juni um 2 Uhr Nachmittags wieder ebensoviel. Somit hatte A im Ganzen 1 Grm. = 16,096 Gran Jodkalium eingenommen, und durch den Harn wurden bis zum 11. Juni folgende Quantitäten von Jodkalium wieder ausgeschieden.

Zeit, wann der Harn gelassen war			Quantität des Harns in C.C.	Quantität des Harns zum Versuche in C.C.	Gefundene Quantität von Jodkalium		
					Im Versuch	In der ganzen Quantität Harn	
						In Grm.	In Granen
6. Juni	5h	N.	185	1	0,000672	0,1243	2,0006
— „	9	N.	457	1	0,000192	0,0877	1,4116
7. „	6	V.	560	1	0,000144	0,0806	1,2973
— „	10	V.	195	10	0,000576	0,0112	0,1803
— „	2	N.	140	10	0,000576	0,0081	0,1304
— „	6	N.	200	1	0,000672	0,1344	2,1631
— „	9	N.	262	1	0,000576	0,1509	2,4288
8. „	6	V.	670	1	0,000192	0,0128	0,2060
— „	7	N.	630	10	0,000384	0,0242	0,3896
9. „	6	V.	420	10	0,000288	0,0121	0,1948
— „	2	N.	397	10	0,000096	0,0038	0,0608
— „	10	N.	275	20	0,000096	0,0013	0,0209
10 „	9	V.	440	20	0,000048	0,0011	0,0176
— „	3	N.	210	20	0,000024	0,0003	0,0048
— „	6	N.	310	100	Spur	Spur	Spur
In 97 Stunden .			5351	—	—	0,6528	10,5066

Bei dieser zweiten Reihe muss noch hervorgehoben werden, dass A in der Nacht vom 8. auf den 9. Juni plötzlich von einem Fieberanfall ergriffen wurde, und dass der erste Harn, den A am 9. Juni 6 Uhr Morgens liess, nicht wie die früheren und alle späteren Portionen eine saure Reaction zeigte, sondern durchaus neutral war. Dieser Harn ging überaus heiss ab, zeigte nach einigem Stehen eine starke Wolke und muss somit als ein kritischer Harn im Fieberanfall angesehen werden. Nach dieser Harnabsonderung fühlte sich A sogleich viel wohler.

Im Verlauf dieser Untersuchungen wurde auch zu drei

LXIX.

Untersuchungen über Molybdänsäure und deren Salze.

Von

Franz Ullik,

Assistenten an der technischen Hochschule in Graz.

(Im Ausz. a. d. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. zu Wien. Mai 1867.)

Als Material zu den Untersuchungen wurde Gelbbleierz von Bleiberg in Kärnthen benutzt und aus diesem das gewöhnliche Ammonsalz als Ausgangspunkt für anderweitige Verbindungen dargestellt. Die Zersetzung des Minerals wurde mittelst Salzsäure bewerkstelligt.

Die Vortheile dieser Methode bestehen darin, dass sie, weil käufliche, rohe Salzsäure zu Verwendung kommt, am wenigsten kostspielig ist, in verhältnissmässig kürzester Zeit zu einem reinen Präparate führt und gestattet, ziemlich grosse Mengen des Materials auf einmal in Arbeit zu nehmen. Um reines Ammonsalz zu gewinnen, wurde auf folgende Weise verfahren:

Das Gelbbleierz, welches sehr viel Gangart (vorwiegend aus kohlensaurem Kalk bestehend) enthielt, wurde zunächst mit sehr stark verdünnter Salzsäure behandelt, um den grössten Theil des Kalks wegzuschaffen, der Rückstand sodann mit einem grossen Ueberschuss von roher Salzsäure gekocht. Dabei bildet sich Chlorblei und die Molybdänsäure löst sich in der Salzsäure zu einer blauen Flüssigkeit auf, indem eine theilweise Reduction eintritt. Die erhaltene blaue Lösung wurde abgegossen, durch Abdampfen concentrirt, wobei das noch gelöste Chlorblei grösstentheils herauskrystallisirte, von letzterem durch Abgiessen getrennt, zur möglichst vollständigen Entfernung des Bleis mit etwas Schwefelsäure versetzt, und durch Asbest filtrirt. Das Filtrat wurde eingedampft und, sobald es dickflüssig zu werden begann, Salpetersäure bis zur Entfärbung hinzugefügt, um die Oxydation der blauen Verbindung zu bewirken, zu welchem Zwecke eine, verhältnissmässig sehr geringe Menge der letz-

ı Säure ausreicht. Dann wurde die M
Trockne gebracht, die so gewonnene roh
roher Ammoniakflüssigkeit im Uebers
Lösung von dem geringen, grösstenthei
Thonerde bestehenden Rückstand abfiltr
gewöhnlich noch etwas blau gefärbt.
sehr wenig Schwefelammonium und läs
en, so entfärbt sie sich unter Abscheidu
lerschlags. Dampft man sie nun bis zu
so resultirt beim Erkalten das gewöhnl
:hes durch ein- höchstens zweimaliges
kommen rein und fast vollständig frei vo
lten wird. Aus der Mutterlauge lässt s
ges Abdampfen und Umkrystallisiren n
: Menge reinen Salzes gewinnen. Es
ig, die Lösung des Salzes vollständig
geringe blaue Färbung beim Abdampfen
rindet und auf die Reinheit des Salzes k
Einfluss ausübt. Dass das Salz so schnel
phorsäurefrei erhalten werden kann, m
ı haben, dass in der Gangart des Erze
kohlensauren Kalks, kohlensaure Mag
ırch Magnesia in die Lösung der Molybd
bei Behandlung der rohen Säure mit A
phosphorsaure Ammonmagnesia gebild
:stande bleibt. Dass Magnesia in der L
bdänsauren Ammons enthalten war, zei
rbeitung der letzten Mutterlaugen, inde
allisiren der letzten Antheile des Am
ge Menge von Krystallen auftrat, die
schaften sich auffallend von den Krysta
chieden. Sie zeigten sich zusammenges
mmon, Molybdänsäure und Schwefelsäu
ie reine Säure wurde aus dem Amn
n, dass das zerriebene Salz, in Port
n. in flachen Porcellanschalen zu einer
reitet, mehrere Stunden lang, unter h
itzt wurde, bei einer Temperatur, we

hitze nicht erreichte. Nur so gelingt es, eine so hell als möglich gefärbte Säure darzustellen. Erhitzt man zu kurze Zeit, so ist das Product, da anfangs eine partielle Reduction eintritt, mehr oder weniger dunkel graugrün gefärbt. Blendend weiss ist die reine Säure nicht, sondern zeigt, auch bei der sorgfältigsten Bereitung, immer einen Stich ins Gelbgrüne oder Graugrüne.

Es lassen sich für die bisher von anderen und mir dargestellten Salze der Molybdänsäure nachstehende Typen aufstellen:

$MO,MoO_3 + nHO$ *)
$MO,2MoO_3$
$3MO,7MoO_3 + nHO$
$MO,3MoO_3 + nHO$
$MO,4MoO_3 + nHO$
$MO,8MoO_3 + nHO$.

Ich bemerke, dass ich mich hiebei, wie in der Folge bei Anführung des Thatsächlichen über die einzelnen Verbindungen, der Aequivalentenformeln **) bediene.

Salze nach der allgemeinen Formel: $MO,MoO_3 + nHO$.

Das Ammonsalz, NH_4O,MoO_3, wurde von Svanberg und Struve dargestellt. Es ist wenig beständig, verliert bei längerem Liegen Ammon und hinterlässt dann beim Auflösen in Wasser ein säurereicheres Salz als schwer lösliches weisses Pulver.

Das Kalisalz, KO,MoO_3. Svanberg und Struve erhielten dieses Salz durch Eintragen vor dreifachsaurem Salz in eine Lösung von Aetzkali in starkem Weingeist, und Krystallisirenlassen der ausgeschiedenen öligen Masse über Schwefelsäure.

Ich stellte das Salz dar, indem ich Molybdänsäure und kohlensaures Kali zu gleichen Aequivalenten zusammenschmolz, die geschmolzene Masse in heissem Wasser löste, nach dem Erkalten die Lösung von dem dabei ausgeschiede-

---

*) M = Metall.
**) Mo = 46, O = 8.

Delafontaine*) giebt an, das Kalisalz, $KO,MoO_3 + 5HO$, durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente von Molybdänsäure und kohlensaurem Kali erhalten zu haben, welches in grossen hexagonalen Prismen leicht krystallisirt und schon unter der Rothglühhitze schmilzt. Ich habe nie, trotzdem ich den Versuch sehr oft wiederholte, auf diese Weise ein derartiges Kalisalz erhalten, sondern immer jenes oben beschriebene, wasserfreie, in sehr kleinen Krystallen auftretende, das erst bei ziemlich hoher Temperatur schmilzt. Das von Delafontaine dargestellte Salz ist kein Kalisalz, wie ich später zeigen werde, sondern ein Doppelsalz, welches Kali und Natron enthält. Ich habe dieses Doppelsalz auf verschiedene Weise dargestellt, und es stimmt in der Krystallform und den sonstigen Eigenschaften vollkommen mit jenem angeblichen Kalisalze Delafontaine's überein.

Das Natronsalz, $NaO,MoO_3 + 2HO$. Dieses, schon ziemlich lange bekannte Salz wurde wiederholt von mehreren Chemikern dargestellt. Svanberg und Struve beschreiben es als ein, in kleinen spitzen Rhomboëdern krystallisirendes Salz. Zenker und in neuester Zeit Delafontaine konnten es nicht in dieser Form erhalten, sondern immer in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen. Ich habe es auch nur in letzterer Form erhalten. Beim freiwilligen Verdampfen von Lösungen beträchtlicher Mengen dieses Salzes bekam ich grössere Krystalle, welche mit freiem Auge deutlich als

---

hinzugefügt, endlich nochmals Salzsäure in ziemlichem Ueberschuss zugesetzt. Das entstandene Schwefelmolybdän wurde zuerst durch Decantation mit heissem Wasser, dem stets etwas Salzsäure hinzugefügt wurde, und schliesslich auf dem Filter vollständig ausgewaschen. Das Filtrat wurde nun auf ein Minimum eingedampft, wobei sich noch etwas Schwefelmolybdän abscheidet, filtrirt, zur Trockne abgedampft, der Rückstand zur Entfernung des Salmiaks geglüht, in Wasser gelöst, wobei immer noch ein brauner Rückstand blieb, filtrirt, und das Alkali dann nach bekannter Methode als schwefelsaures Salz bestimmt. Nur so ist es möglich, eine vollständige Abscheidung der Molybdänsäure zu erzielen. Das schwefelsaure Salz muss vollkommen weiss sein; ist die Trennung der Säure nicht vollständig erfolgt, so zeigt es eine gelbe oder bräunliche Färbung.

*) Dies. Journ. 95, 138.

nen sauren Salz trennte, und über Schw
liess. Dieses saure Salz habe ich ni

Die Krystalle des neutralen S
kroskopisch klein; mitunter er
Auge deutlich erkennbare.
Pressen zwischen Fliesspa
lauge befreit. Ich kann
Struve *) über die Ei
ist in kaltem Wasser
fliesslich, schmilzt
das geschmolzen ... Masse
merkbar kryst ... Lösung einer entspr
Erkalten in ... sondern bildet sich
dieselbe F ... wenn man eine Lösung d
chroms ... Natron bis zur Sättigung vers
nach ... der, betreffenden Orts angeführt
zieh ... $NaO,7MoO_3 + 22HO$, aus säurereiche
... ener Verbindung aus der Mutterlaug

... auf diese Weise gewonnenes Salz
... und 25,81 p.C. Natron.

... he Formel $NaO,MoO_3 + 2HO$ verlangt 1
... 26,05 p.C. Natron.

Bei 100° getrocknet verliert es sämmtlic

Das Magnesiasalz, $MgO,MoO_3 + 7HO$.
... on *Magnesia alba* mit Molybdänsäure und W
... und Abdampfen der Lösung, erhielt Struve
... Aeq. Wasser. Durch gleiche Behandlung
... säure, jedoch freiwilliges Verdunsten der Lös
... ein Magnesiasalz, welches ganz analog der
... Magnesia zusammengesetzt ist. Es krystall
... glasglänzenden, dünnen zu Drusen vereinigt
... sehr viel Aehnlichkeit haben mit dem kle
... Bittersalz. Es verwittert an der Luft unge
... lässt sich in verschlossenen Gefässen auch
... unverändert aufbewahren; es beginnt dar
... feucht zu werden, und die Krystalle sinke

*) ... Journ. 61, 453.

Delafontaine *) giebt an, das Kalisalz, $KO,MoO_3 + 5HO$, durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente von Molybdänsäure und kohlensaurem Kali erhalten zu haben, welches in grossen hexagonalen Prismen leicht krystallisirt und schon unter der Rothglühhitze schmilzt. Ich habe nie, trotzdem ich den Versuch sehr oft wiederholte, auf diese Weise ein derartiges Kalisalz erhalten, sondern immer jenes oben beschriebene, wasserfreie, in sehr kleinen Krystallen auftretende, das erst bei ziemlich hoher Temperatur schmilzt. Das von Delafontaine dargestellte Salz ist kein Kalisalz, wie ich später zeigen werde, sondern ein Doppelsalz, welches Kali und Natron enthält. Ich habe dieses Doppelsalz auf verschiedene Weise dargestellt, und es stimmt in der Krystallform und den sonstigen Eigenschaften vollkommen mit jenem angeblichen Kalisalze Delafontaine's überein.

Das Natronsalz, $NaO,MoO_3 + 2HO$. Dieses, schon ziemlich lange bekannte Salz wurde wiederholt von mehreren Chemikern dargestellt. Svanberg und Struve beschreiben es als ein, in kleinen spitzen Rhomboëdern krystallisirendes Salz. Zenker und in neuester Zeit Delafontaine konnten es nicht in dieser Form erhalten, sondern immer in kleinen perlmutterglänzenden Blättchen. Ich habe es auch nur in letzterer Form erhalten. Beim freiwilligen Verdampfen von Lösungen beträchtlicher Mengen dieses Salzes bekam ich grössere Krystalle, welche mit freiem Auge deutlich als

---

hinzugefügt, endlich nochmals Salzsäure in ziemlichem Ueberschuss zugesetzt. Das entstandene Schwefelmolybdän wurde zuerst durch Decantation mit heissem Wasser, dem stets etwas Salzsäure hinzugefügt wurde, und schliesslich auf dem Filter vollständig ausgewaschen. Das Filtrat wurde nun auf ein Minimum eingedampft, wobei sich noch etwas Schwefelmolybdän abscheidet, filtrirt, zur Trockne abgedampft, der Rückstand zur Entfernung des Salmiaks geglüht, in Wasser gelöst, wobei immer noch ein brauner Rückstand blieb, filtrirt, und das Alkali dann nach bekannter Methode als schwefelsaures Salz bestimmt. Nur so ist es möglich, eine vollständige Abscheidung der Molybdänsäure zu erzielen. Das schwefelsaure Salz muss vollkommen weiss sein; ist die Trennung der Säure nicht vollständig erfolgt, so zeigt es eine gelbe oder bräunliche Färbung.

*) Dies. Journ. 95, 138.

ähnlichen Masse zusammen. In kaltem und heissem Wasser ist es leicht löslich. Beim Glühen verliert es das Wasser, ohne zu schmelzen. Glüht man nicht zu stark, so löst sich das wasserfreie Salz, jedoch langsam, unter Freiwerden von Wärme in Wasser wieder auf.

Die Magnesia wurde in diesem Salze, sowie auch in allen anderen Magnesiasalzen der Molybdänsäure bestimmt durch directe Fällung aus der Lösung als phosphorsaure Ammonmagnesia.

Die Analyse gab:

	Ber.	Gef.
MgO	13,072	13,31
MoO_3	45,751	—
7HO	41,177	40,719

Ich hegte die Vermuthung, dass sich dieses Salz vielleicht analog der schwefelsauren Magnesia verhalten könnte, nämlich mit den entsprechenden Kali- und Ammonsalzen Doppelsalze zu bilden im Stande sei. Die Versuche zeigten, dass die molybdänsaure Magnesia wirklich solche Doppelsalze liefern kann, welche deshalb interessant sind, weil sie auf Analogien zwischen Molybdänsäure und Schwefelsäure, noch mehr aber zwischen Molybdänsäure und Chromsäure hindeuten. Ich werde das nähere über diese Doppelsalze nach Abhandlung der einfachen Salze geben.

Salze nach der allgemeinen Formel: $MO,2MoO_3$.

Das Natronsalz, $NaO,2MoO_3$. Svanberg und Struve*) erhielten beim Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natron mit Molybdänsäure in dem Aequivalentenverhältniss 1 : 2 eine, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse, die durch Zerdrücken unter Wasser in kleine Krystalle zerfiel. Sie berücksichtigten diese Krystalle nicht weiter, sondern lösten sie in heissem Wasser auf, und erhielten ziemlich schwierig ein zweifach saures Salz, das nach ihren Angaben 1 Aeq. Wasser enthält. Ich habe jene Krystalle untersucht und gefunden, das sie wasserfreies zweifach molybdänsaures Natron sind.

*) Dies. Journ. 44, 277.

schrieben wurde. Gestützt auf die Analogie der Molybdänsäure mit der Wolframsäure, für welche ich, nebenbei bemerkt, später noch mehrfache Belege liefern werde, und auf die Ergebnisse der Analysen, haben schon einige Forscher darauf hingewiesen, dass die Annahme obiger Formel für gewisse Salze der Molybdänsäure den höchsten Grad von Wahrscheinlichkeit besitze. So hat Lotz*) in seiner Untersuchung der wolframsauren Salze darauf aufmerksam gemacht, dass die für das sogenannte gewöhnliche Ammonsalz und gewisse andere von Svanberg und Struve und Zenker dargestellte Alkalisalze der Molybdänsäure gefundene Zusammensetzung obiger Formel am nächsten komme. In neuester Zeit hat Delafontaine**) gezeigt, dass die Resultate der Analysen jener Salze am besten mit dieser für die gewöhnlichen wolframsauren Salze allgemein angenommenen Formel stimmen. Ich war deshalb darauf bedacht, zur Bekräftigung dieser Ansicht die Analysen bereits bekannter Salze dieser Gruppe durch weitere, mit grösster Sorgfalt angestellte zu vermehren, und wo möglich, neue Glieder der Reihe darzustellen.

Das Ammonsalz, $3NH_4O,7MoO_3 + 4HO$. Es ist dies das sogenannte gewöhnliche Ammonsalz, welches man, und zwar stets von gleicher Zusammensetzung, erhält, wenn man eine Lösung von Molybdänsäure in Ammoniakflüssigkeit freiwillig verdunsten lässt, oder bis zur Krystallisation eindampft. Svanberg und Struve gaben ihm die Formel:

$$2NH_4O,5MoO_3 + 3HO.$$

Ich muss bemerken, dass ich bei allen bisher bekannt gewordenen Analysen dieser Verbindung vergebens eine Ammonbestimmung suchte.

Die Analyse dieses Salzes gab in p.C.:

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel
Molybdänsäure	81,380	81,113	81,258	81,439	81,331	81,304

	VI.	VII.	VIII.	IX.	Mittel
Ammon	12,754	12,585	12,720	12,609	12,667

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. 91, 53 u. 59.
**) Dies. Journ. 95, 136.

Ammonsalz der Molybdänsäure vollständig verflüchtigte, sondern, selbst nach dem stärksten andauernden Glühen, einen schmelzbaren deutlichen Rückstand hinterliess. Das Salz enthält nebst Ammon, Molybdänsäure und Wasser, noch Natron, und zwar letzteres zu 6,042 p.C.

Dieser Natrongehalt stammt jedenfalls von der zur Bereitung des Salzes verwendeten Molybdänsäure her, die ohne Zweifel mit Natronsalz verunreinigt war.

Das Natronsalz, $3NaO,7MoO_3 + 22HO$, wurde zuerst von Zenker *) dargestellt, durch Auflösen von Molybdänsäure in einer Lösung von kohlensaurem Natron, und Versetzen mit Salpetersäure bis zur sauren Reaction. Er stellte dafür die Formel:

$$4NaO,9MoO_3 + 28HO$$

auf. Delafontaine weist in seiner oben angeführten Abhandlung nach, dass die procentische Zusammensetzung des Salzes am besten der Formel $3NaO,7MoO_3 + 22HO$ entspricht, welcher auch meine Bestimmungen sich am meisten nähern. Delafontaine giebt an, durch freiwilliges Verdunsten einer Lösung dieses Salzes, zwar grosse, aber fast völlig undurchsichtige Krystalle erhalten zu haben. Ich erhielt dies Salz immer in den schönsten Krystallen durch Behandlung von Molybdänsäure mit einer Lösung von kohlensaurem Natron in der zur Bildung des Salzes nöthigen Menge. Ein kleiner Ueberschuss von kohlensaurem Natron schadet nicht. Die bei freiwilliger Verdunstung aus dieser Lösung sich bildenden Krystalle waren stets vollkommen durchsichtig und erreichten oft eine Länge von 2 Zoll. Das Salz kann auch auf andere Weise erhalten werden, nämlich durch Behandlung von 1 Aeq. des Salzes $NaO,3MoO_3 + 7HO$ mit 1 Aeq. kohlensaurem Natron in wässriger Lösung.

Die Analyse desselben gab:

	Ber.	Gef.
$3NaO$	11,908	11,667
$7MoO_3$	62,740	—
$22HO$	25,352	25,098

*) Dies. Journ. 58, 486.

	Ber.	Gef.
3MgO	8,220	8,455
$7MoO_3$	67,123	—
20HO	24,657	24,593

Salze nach der allgemeinen Formel: $MO,3MoO_3 + nHO$.

Diese interessante, wohl charakterisirte Gruppe von mo-
ybdänsauren Salzen zeichnet sich dadurch aus, dass alle
lieder derselben, so wie sie sich aus ihren Lösungen ab-
cheiden, abgesehen von der Farbe, ein gleiches äusseres
ussehen besitzen. Sie treten nämlich sämmtlich in blumen-
ohlartigen Massen auf, welche aus lauter zusammenhän-
enden Warzen von verschiedener Grösse gebildet sind. Unter
er Loupe erkennt man deutlich eine radialfasrige Structur
ieser Warzen, welche, wie die mikroskopische Beobachtung
hrt, durch die centrale Anordnung zahlreicher äusserst
iner nadelförmiger Krystalle entstanden ist. Die Massen
eigen einen Seidenglanz.

Aus verdünnten Lösungen setzen sich diese Salze ge-
öhnlich als voluminöse, flockige Niederschläge ab, die aus
iner verfilzten Masse von wirr durcheinanderliegenden, na-
elförmigen Krystallen bestehen. Die Salze dieser Gruppe
aben ferner die allgemeine Eigenschaft, dass sie in kaltem
Vasser sehr schwer, dagegen ungemein leicht in heissem
Vasser löslich sind.

Es giebt eine allgemeine Methode für die Darstellung
er hierher gehörigen Salze. Sie bilden sich nämlich immer,
enn man die kohlensauren Salze der betreffenden Basen mit
Vasser und so viel Molybdänsäure kocht, dass von der letz-
eren eine ziemliche Menge ungelöst bleibt, filtrirt, und der
reiwilligen Verdunstung überlässt. Das geeignetste Verhält-
iss ist, auf 1 Aeq. Basis im kohlensauren Salz, ungefähr
Aeq. Molybdänsäure. Diese Lösungen enthalten eigentlich
nders zusammengesetzte Salze, durch deren Zersetzung beim
reiwilligen Verdampfen erst die dreifachsauren Salze ent-
tehen. Ich erwähne dies hier nur flüchtig, und werde das
Nähere darüber bei den vierfachsauren Salzen anführen.

Die dreifachsauren Salze entstehen auch, wenn man zur
Lösung der anderen säureärmeren molybdänsauren Salze

Molybdänsäure

hält in

ien di

Salzen das Natro
ng mir, die Reih

MoO$_3$ + 7HO. S
lar, indem sie zu e
saurer Natronlös
so lange, als sic
Umschütteln w
in Form eines vo
er äusserst feine
t nicht die einzi
nd ich kam der
ich dieselbe du
Lösung von ko
so, dass ich beid
kohlensaurem N
ure anwendete.
Kohlensäure un
t. Nach dem F
illigen Verdamp
Molybdänsäure
n Darstellung k
entsteht ferne
e Lösung entw
alzes 3NaO,7M
noch löst, filtri
hält man diese

; des Salzes, $3NaO,7MoO_3 + 22HO$,
em Ueberschuss zusetzt und die Lö-
ässt. Endlich entsteht das dreifach-
dem achtfachsauren, wenn man zu
Aeq. desselben, 1 oder 2 Aeq. kohlen-
beim freiwilligen Verdampfen.

ındlung von Molybdänsäure mit einer
ıurem Natron in der Kälte dargestellte
.lyse:

	Ber.	Gef.
[aO	10,197	10,108
MoO_3	69,080	—
'HO	20,723	20,389

es aus dem Salze, $3NaO,7MoO_3 + 22HO$,
erhaltenen, gab:

	I.	II.	Mittel
ı . .	10,288	10,322	10,305
ər . .	20,953	20,302	20,627

ırmel übereinstimmt.

lor es nahe 17,06 p.C. Wasser.

t das Salz noch 1 Aeq. Wasser zurück.

rlor es bei 120° 17,425 p.C. Wasser, welches
t.

:onsalz scheint, wie überhaupt alle Salze
zu den constantesten Verbindungen der Mo-
; Basen zu gehören.

:t sich durch ein interessantes Verhalten aus.
ıchkeitsverhältnisse sind sehr eigenthümlich.
kaltem Wasser schwer löslich ist, löst es sich
sser ungemein leicht und in grosser Menge auf.
'ersuche über die Löslichkeitsverhältnisse bei
Temperatur und bei 100°, führten zu nach-
;ebnissen. Die Versuche wurden in der Weise
ıass das Salz in solcher Menge mit Wasser bei
ıden Temperatur behandelt wurde, dass eine
ısung entstand und noch ein grosser Theil des
öst blieb. Eine gewogene Menge der gesättigten
de abgedampft und durch Glühen des Rückstan-

ehalt. Aehnliches kommt bei den
or *).

Verbindung erwähnen, welche aus dem drei-
ch Einwirkung reducirender Substanzen er-
zu sehen, ob dieses Natronsalz sich gegen
nalte, wie das sogenannte saure wolframsaure
nberg und Struve ersteres Salz mit Was-
dies. Journ. 44, 279) gelangten aber nicht zu
ndung analogen Körper, sondern zu einer
des Molybdäns. Ich versuchte den Weg ein-
Vöhler, Wright (dies. Journ. 54, 136) beim
lgte, nämlich die Behandlung mit Zinn, erzielte
Es ist mir aber gelungen mit Zink eine partielle
und kleine, sehr schöne Krystalle zu erhalten,
rosse Aehnlichkeit mit der erwähnten Wolfram-
an verfährt bei der Darstellung am besten fol-
ch molybdänsaures Natron wird in einem Por-
n, und in die geschmolzene Masse, welche nicht
eben zum Schmelzen nöthig ist, Zink in kleinen
(auf 3 Th. des Salzes etwa 1 Th. Zink). Nach-
ragen, erhitzt man noch so lange, bis die ganze
ndenen Substanz, deren Bildung vom Zink aus-
ganz fest geworden ist. Nach dem Erkalten be-
elnd mit Kalilauge und Salzsäure wiederholt in
h alles unzersetzte Salz und überschüssige Zink
äscht schliesslich mit Wasser. Es bleiben kleine,
Prismen, zurück, welche eine dunkelblauviolette
Metallglanz besitzen und im Ansehen etwa subli-
ich sind. Unter dem Mikroskope zeigen sie sich
in durchfallendem Lichte hellviolettroth gefärbt.
Salzsäure werden sie selbst beim Kochen nicht ange-
jedoch von Salpetersäure, welche sie bei mässigem
weisses Pulver verwandelt. Wie das wolframsaure
n sind auch diese Krystalle gute Leiter der Elektricität,
iner Kupfervitriollösung bei Berührung mit Zink rasch
ielt den Körper nach diesem Verhalten anfangs für
verbindung analoge Molybdänverbindung, gelangte
Untersuchung zur Ueberzeugung, dass er keine Spur
lt, sondern eine Verbindung des Molybdäns mit Sauer-
teht aus 1 Aeq. Molybdän und 2 Aeq. Sauerstoff, ist
rper, den Svanberg und Struve durch Einwirkung
auf das dreifachsaure Natronsalz als braunes Pulver

lung der Zusammensetzung bietet keine Schwierigkeiten

ır rasch die Zersetzung, und in kurzer
ɜifach molybdänsaures Kali als volu-
;ebildet, dass die ganze Flüssigkeit zu
eht.
issem Wasser weit weniger löslich, als
ronsalz, verhält sich auch in Bezug auf
ı Wasser bei höherer Temperatur an-
›ei 100° alles Wasser verliert.
Salzes verloren bei 100° 0,0917 Grm.,
ntsprechen, 0,8156 Grm. gaben beim
ɜr, entsprechend 9,514 p.C.
ɩhnung aus der Formel enthält das Salz

ılz, $MgO,3MoO_3 + 10HO$. Es wurde er-
ɜen einer Lösung des Salzes $MgO,MoO_3 +$
berschuss von Essigsäure und freiwilliges
ɜrhaltene Salz wurde mit kaltem Wasser
ırch Pressen zwischen Fliesspapier ge-
ɜh der Form und Löslichkeit dieses Salzes,
len dieser Reihe, gilf das früher über das
ɩen der Salze dieser Gruppe Gesagte.
ɜnsetzung ist: $MgO,3MoO_3 + 10HO$.

	Ber.	Gef.
MgO	6,250	6,421
$3MoO_3$	65,625	—
10HO	28,125	27,735

ɩz, $CaO,3MoO_3 + 6HO$. Dieses Salz, so wie
n wurden nach der oben angegebenen allge-
der Darstellung dieser Verbindungen erhalten.
; des Kalks kam ein ähnliches Verfahren zur
ie bei der Aufschliessung der schwefelsauren
den, nämlich Schmelzen mit kohlensaurem
Der erhaltene kohlensaure Kalk wurde durch
in Aetzkalk verwandelt und dieser gewogen.
ı. fand ich:

	I.	II.	Mittel
lk	9,399	9,737	9,568
ısser	18,635	18,343	18,489

ɩpricht der Formel: $CaO,3MoO_3 + 6HO$.

…uO,$3MoO_3$ verlangt 15,899 p.C. Kupferoxyd.
…gehalt würde $6^1/_2$ Aeq. entsprechen.

… allgemeinen Formel: MO,$4MoO_3$ + nHO.

…lzen der vorhergehenden Reihe habe ich an-
…ch dieselben nach einer allgemeinen Methode
…, nämlich durch Kochen der kohlensauren
…enden Basen mit so viel Molybdänsäure, dass
…er Theil der letzteren noch ungelöst bleibt,
…i willliges Verdampfen der Lösung. In den so
…gen ist eigentlich, wie ich bereits angedeutet
… dreifachsaures Salz enthalten, sondern ein
…em das Aequivalentverhältniss zwischen Basis
…ist.

…etzung der letzteren Salze entstehen erst die
… freiwilligen Verdampfen der Lösungen tritt
… ein, indem sich das beständigere dreifach-
…cheidet. Man kann diese Zersetzung jedoch
…ch rascheres Verdunsten sehr kleiner Mengen
… in der Weise, wie ich es bei dem Natronsalz,
…7HO, angegeben habe, wenn man nämlich die
…ösung in kleinen Tropfen auf eine Glasplatte
…willig verdampfen lässt. Man erhält so diese
…phe, durchsichtige, spröde Massen, welche in
…issem Wasser leicht löslich sind. Man könnte
…eifeln daran, ob Salze dieser Zusammensetzung
…ehen und die Vermuthung hegen, dass diese
…sen blosse Gemenge von dreifachsauren Salzen
…säure sind; allein mancherlei Thatsachen, die
…anführen werde, sprechen entschieden für die
…r Verbindungen.

…den Versuch der Darstellung eines solchen Salzes
… derselben Basis oft wiederholt und gefunden,
…e constante Menge von Molybdänsäure aufge-
…l und jedesmal das Verhältniss zwischen Basis
…h wie 1 : 4 herausstellt. Ich habe ferner nicht
…dieser Art dargestellt, sondern mit verschiedenen

ıhrte zu der Zusammensetzung

$NaO,4MoO_3 + 5^1/_2HO$.

	Ber.	Gef.
NaO	8,599	8,883
$4MoO_3$	77,671	—
$5^1/_2HO$	13,730	14,080

rwähnt, zersetzt sich das vierfachsaure Salz,
e Mengen der Lösung freiwillig verdampfen
ng des Salzes, $NaO,3MoO_3 + 7HO$. Dass
lende Salz wirklich das dreifachsaure ist,
e Resultate: Das erhaltene Zersetzungspro-
ı Aeusseren dem dreifachsauren Salz ganz
t kaltem Wasser gewaschen, zwischen Fliess-
; und dann analysirt.

im Mittel 9,801 p.C. Natron und 20,454 p.C.

l $NaO,3MoO_3 + 7HO$ verlangt 10,197 p.C.
23 p.C. Wasser.

nal eine beträchtliche Menge der Lösung des
[atronsalzes der Zersetzung überliess, bemerkte
ım die Ausscheidung des dreifachsauren Salzes
ːrfolgte und eine grosse Menge davon sich ge-
n kleiner Stillstand eintrat. Ich goss dann
ab und fand, dass dieselbe in viel grösseren
kleinen Tropfen auf eine Glasplatte ausge-
konnte, ohne dass sie sich beim Festwerden
ultirte eine durchsichtige, amorphe, in kaltem
lösliche Masse, die noch unter der Rothglüh-
ınd beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Ich
Zusammensetzung dieser Substanz.

m. gaben 0,2174 Grm. Wasser und 0,1775 Grm.
Natron, entsprechend 0,0773 Natron. Die
ıbstanz enthielt somit 8,109 p.C. Natron, was
ısammensetzung $NaO,5MoO_3$ entspricht, welche
tron verlangt.

ım einzelnen Ergebniss lässt sich durchaus nicht,
einiger Sicherheit der Schluss ziehen, dass ein
der Molybdänsäure wirklich existire. Svan-

iemlich concentrirten Lösung des Salzes
) mit der nöthigen Menge Salzsäure von be-
(auf $4(NaO,MoO_3+2HO),3HCl$), und erhielt
rystallisirt gewöhnlich in glänzenden Krusten,
t sehr kleiner Krystalle sind. Unter dem
rkt man lauter gleichartige Krystalle. Die
n kaltem Wasser schwer löslich, in heissem
eht. Es kann dieselbe deshalb auch ohne
in erhalten und von etwa beigemengtem Chlor-
tfachsaurem Salz durch Abwaschen mit kaltem
werden, da letzteres Salz in kaltem Wasser
ich ist. Nach dem Waschen wurde das Salz
wischen Fliesspapier getrocknet.
nalyse ergiebt sich die Formel:

$$NaO,4MoO_3+6HO.$$

	Ber.	Gef.
NaO	8,493	8,424
$4MoO_3$	76,713	—
6HO	14,794	14,965

erfreie Salz enthält in 100 Th.:

	I.	II.	III.	Mittel
Natron	10,000	9,810	9,910	9,900

el $NaO,4MoO_3$ verlangt 9,967 p.C. Natron.
ksalz, $CaO,4MoO_3+9HO$. Es wurde nach der
allgemeinen Methode durch Behandlung von
Kalk mit Molybdänsäure, dargestellt. Amorphe
Masse von bläulicher Färbung, in kaltem Wasser
Bei schwacher Rothglühhitze schmilzt es, zer-
r dabei bereits unter Verflüchtigung von Molyb-

lyse entspricht die Formel $CaO,4MoO_3+9HO$.

	Ber.	Gef.
CaO	7,197	7,447
$4MoO_3$	71,981	—
9HO	20,822	20,257

sserfreie Salz enthält in 100 Th.:

	I.	II.	III.	Mittel
Kalk	9,559	9,145	9,443	9,382

rmel $CaO,4MoO_3$ verlangt 9,091 p.C. Kalk.
nksalz, $ZnO,4MoO_3+8HO$. Auf analoge Weise

ure. Das Verfahren, welches ich dabei
ndes: Irgend eins der säurereicheren
wendete theils das gewöhnliche Ammon-
rfachsaure Natronsalz) wird in Wasser
zum Sieden erhitzt und dann mit Chlor-
der erhaltene Niederschlag wird mit
ch Decantation vollständig ausgewaschen
einer Porcellanschale auf dem Wasserbade
wonnene Barytsalz wird dann mit Wasser
rei angerührt und durch die zur Sättigung
enen Baryts erforderliche Menge einer
bekanntem Gehalt zersetzt. Es ist gut,
em Barytsalze zu reserviren für den Fall,
zu viel Schwefelsäure angewendet hätte.
liesfalls vorsichtig von ersterem in kleinen
Umrühren zu, bis eine abfiltrirte und mit
zte Probe mit Chlorbaryum keine Trübung
lcher Punkt nicht besonders schwierig zu
Weniger Schwefelsäure zu nehmen, so dass
Barytsalz unzersetzt bleibt, ist nicht ange-
ie freigewordene Molybdänsäure eine kleine
n auflöst.

g der Darstellung wird dadurch umständlich,
m auf oben erwähnte Weise erhaltenen Baryt-
den Barytgehalt bestimmen muss, um die zur
thige Menge von Schwefelsäure berechnen zu
n es gelang mir bisher nicht, ihn zu verein-
h nur aus den, aus säurereicheren Alkalisalzen
ytniederschlägen die lösliche Säure rein erhielt,
Niederschläge, wie ich mich überzeugte, keine
sammensetzung besitzen. Sie scheinen Gemenge
r Salze zu sein. Ueberhaupt zeigen die Lösun-
lkalisalze ein eigenthümliches Verhalten gegen
nlösung. Setzt man nämlich letztere zu einer
ng der erwähnten Salze tropfenweise hinzu, so
angs jeder Tropfen einen zähen, käsigen Nieder-
beim Umrühren wieder verschwindet. Sehr bald
in Moment ein, wo die entstandene Fällung nicht

·den verschiedene, bestimmte Mengen des-
.lten. Erhitzt man die Säure bis zur begin-
.itze, so verliert sie alles Wasser, und stellt
iche unlösliche, wasserfreie Säure dar. Bei
tze lässt sie sich so wie letztere, sublimiren.
:hen Säure lassen sich Studien über die Hy-
länsäure, von denen es jedenfalls mehrere
Ich bin eben mit den Untersuchungen dar-
, deren Resultate ich in einer späteren Ab-
ılen werde.

---

r allgemeinen Formel: $MO,8MoO_3 + nHO$.

bdänsäuresalze, deren Existenz man bisher
e, sind nicht schwierig zu erhalten. Die mei-
ı darstellen durch Zersetzung der Salze der
Gruppen mittelst stärkeren Säuren. Sie sind
lich krystallisirbar, das Natronsalz tritt sogar
mlich grossen Krystallen auf. Fast alle sind
ht löslich, manche selbst in kaltem Wasser.
zeichnen sich durch das Verhalten gegen gel-
ısalz aus, und lassen sich dadurch von allen
dänsauren Salzen deutlich unterscheiden. Die-
rzeugt nämlich darin einen rothbraunen Nie-
hrend es in den Lösungen sämmtlicher anderer
bdänsäure keine Fällung hervorbringt. Neben-
:merken, dass sich auch die Salze der anderen
:h gelbes Blutlaugensalz von einander unter-
:n. Die Lösungen der einfachsauren Salze wer-
ses Reagens nicht verändert, die der dreifach-
th, die der vierfachsauren dunkelroth gefärbt.
: Krystallform der achtfachsauren Salze will ich
ıden Umstand hervorheben, dass sie bei allen
ein scheint, dem mono- oder triklinometrischen
ehörig. Alle von mir bisher dargestellten Salze
krystallisiren in schiefen, vierseitigen Prismen,
durch die basische Endfläche, und lassen keine
mbinationsflächen erkennen. Es lässt sich bei
:n Beobachtung durch den Gesichtssinn kein an-

ur aber nur ein klein wenig über jene, die
zen hinreicht, so beginnt eine Zersetzung,
ng von Molybdänsäure.
spricht der Formel: $NaO,8MoO_3 + 17HO$.

	Ber.	Gef.
NaO	4,166	4,206
$8MoO_3$	75,270	—
17HO	20,564	20,144

reie Salz enthält in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
n	5,439	5,540	4,917	5,173	5,267

$NaO,8MoO_3$ verlangt 5,245 p.C. Natron.
trocknet, hält das Salz 3 Aeq. Wasser zurück,
d 180 geht alles Wasser fort.
n. des bei 100° getrockneten Salzes gaben
Vasser, entsprechend 4,323 p,C. Dies ent-
welche nach der Berechnung 4,369 p.C. Was-

lz, $KO,8MoO_3 + 13HO$. Ich erhielt dasselbe
n von dreifachsaurem Salz in eine Lösung der
bdänsäure. Das dreifachsaure Salz löst sich
uf. Hat sich eine ziemliche Menge gelöst, so
ein, wo plötzlich eine reichliche Abscheidung
inischen Niederschlags stattfindet. Erwärmt
sich fast alles wieder auf, und die filtrirte Lö-
im Erkalten das achtfachsaure Salz in kleinen
len Krystallen. Von Wasser scheint es zersetzt
ndem es sich beim Uebergiessen mit demselben
schwerlösliches Pulver verwandelt. Beim Er-
t es sich wie das Natronsalz.
mmensetzung entspricht der Formel

$$KO,8MoO_3 + 13HO.$$

	Ber.	Gef.
KO	6,504	6,160
$8MoO_3$	77,339	—
13HO	16,157	16,295

agnesiasalz, $MgO,8MoO_3 + 20HO$. In gleicher
h Salzsäure aus dem Salze $MgO,MoO_3 + 7HO$
ie das Natronsalz. Es bildet kleinere Krystalle

n achtfachsauren molybdänsauren Baryt
ere Weise erhalten und zwar, wenn man
ösung des achtfachsauren Natronsalzes mit
äquivalenten Menge Chlorbaryum versetzt
it sich selbst überlässt. Es entsteht ferner,
ner Lösung der löslichen Molybdänsäure
ng so lange tropfenweise hinzusetzt, bis ein
ine Fällung hervorbringt. Das Chlorbaryum
olybdänsäure zersetzt, und es scheidet sich
nach und nach das Barytsalz in Krystallen
Wege kann man aber kein völlig reines
n, da dasselbe immer etwas Chlorbaryum
n es, da es sich nicht umkrystallisiren lässt,
den kann.

ng des Baryts von der Molybdänsäure bei der
durch Schmelzen des Salzes mit kohlensau-
nd wurde derselbe als schwefelsaurer oder
ryt gewogen.

ässt sich durch vorsichtiges Erhitzen bis nahe
tze entwässern; bei beginnender Rothglüh-
n zu schmelzen, wird aber hierbei schon zer-
lybdänsäure verdampft.

se gab $BaO,8MoO_3 + 18HO$.

	Ber.	Gef.
BaO	9,581	9,426
$8MoO_3$	70,130	—
18HO	20,289	20,352

serfreie Salz enthält nach obigen Daten in Pro-

	I.	IV.	Mittel
Baryt	11,865	11,587	11,726

mel $BaO,8MoO_3$ fordert 12,018 p.C. Baryt.

Analyse I verwendete Salz war durch Behand-
lichen Molybdänsäure mit kohlensaurem Baryt,
II und IV benutzte durch Wechselzersetzung aus
em molydänsauren Natron mit Chlorbaryum

Grm. des Barytsalzes, welches durch Behandlung
n Molybdänsäure mit Chlorbaryum in angegebe-

eichen der Kohlensäure aufgenommen,
ıält man beim Verdunsten nicht etwa
) auf $3MoO_3$ enthält, sondern die Ver-
+ 22HO. Aus der Mutterlauge schiesst
.s einfachsaure $NaO,MoO_3 + 2HO$ an.
$NaO,3MoO_3 + 7HO$, 2 Aeq. kohlensau-
man das Salz $NaO,MoO_3 + 2HO$. Wenn
$oO_3 + HO$ mit Wasser anrührt und unter
ıres Natron einträgt bis zur Sättigung,
.ohlensäure unter Aufbrausen und man
ösung, die beim Verdunsten ein schön
lz liefert, welches die Zusammensetzung
14HO besitzt. Dieselbe Verbindung er-
ıuffallender Weise, wenn man 1 Aeq.
mit 2 Aeq. kohlensaurem Kali zusam-
ldet sich nicht ein Salz, in welchem auf
ıd 2KO enthalten sind, sondern das Doppel-
ımensetzung, welches zuerst krystallisirt
lz KO,MoO_3, welches aus der Mutterlauge
ısst.

elsalz der Molybdänsäure ist jenes, auf das
salz KO,Mo_3O hingedeutet habe. Es krystal-
wasserhellen, ziemlich grossen, hexagonalen
: Endfläche, deren Combinationskanten ge-
Flächen einer sechsseitigen Pyramide abge-
ıen; selten tritt die Pyramide ohne Endfläche
:altem und heissem Wasser sehr leicht löslich,
girt alkalisch. Beim Erhitzen verliert es das
hmilzt noch unter der Rothglühhitze zu einer
ren Flüssigkeit, die beim Erkalten krystalli-
Das geschmolzene Salz löst sich beim Behan-
em Wasser leicht wieder auf. Unzweifelhaft
lz dasselbe, welches Delafontaine *) als
lybdänsaures Kali von der Zusammensetzung
HO beschreibt. Es stimmt in der Krystallform
tigen Eigenschaften vollkommen mit diesem ver-

ourn. 95, 138.

salze überein. Wie ich b
angegeben habe, gelingt
lzen gleicher Aequivalente
m kohlensauren Kali ein
rhalten, als das beschrieben
reie, welches erst bei ho
'ontaine hat bei seinem
t; dass eine blosse Wasser
t bietet für die Feststellung
zes, ist klar. Stützt man s
uivalenten Mengen von Basi
ags zuverlässig, besonders
der vollkommenen Reinhe
ugt hat. Und selbst dann
nan nicht sicher gehen, be
Molybdänsäure, deren Mo
nd die so mannichfaltige
sind. Es zeigt sich ja bei
Kalisalzes, dass man trot
equivalenten von Molybdä
nicht blos das neutrale Salz
ung der geschmolzenen Ma
enge eines anderen säure
t. Dass Delafontaine
re mit kohlensaurem Kali
hat jedenfalls seinen Grun
ndeten kohlensauren Kali
ge kohlensaures Natron
auch wirklich dieselbe Ver
it einem Gemenge der beid
chmolz, in Wasser löste u
e auch wiederholt dargeste
säure in einer Kalilauge,
zu solchen Zwecken gebr
Reinheit derselben nicht a
s käuflicher, gereinigter
zwei Drittel des Alkalige
mich überzeugte, aus Natr

:he ziemlich stark mit Soda verfälscht
ɜ. Es ist besonders bei der Darstellung
ılze ungemein wichtig, bei der Wahl der
ɔrsichtig zu sein und sie sorgfältig auf ihre
n, weil man sich sonst den gröbsten Täu-
zt sehen kann.
ɜnsetzung des Doppelsalzes ist:
KO,2NaO,3MoO$_3$ + 14HO.

	Ber.	Gef.
KO	10,581	10,221
2NaO	13,929	13,999
3MoO$_3$	47,182	—
14HO	28,308	28,149

'reie Salz enthält in Procenten:

	I.	II.	III.	IV.	Mittel
.	14,945	14,664	14,471	14,438	14,379
.	19,544	19,313	19,767	19,319	19,486

l KO,2NaO,3MoO$_3$ verlangt 14,760 p.C. Kali
Natron.

welche die einfachsaure molybdänsaure
ıit den einfachsauren Alkalisalzen bildet.

ereits früher auf die Analogie jenes Magnesia-
schwefelsauren Magnesia, hinsichtlich der Bil-
Doppelsalze, hingewiesen, und führe im Nach-
Nähere darüber an.

saure Kali-Magnesia, KO,MgO,2MoO$_3$ + 2HO.
lung entsteht einfach, wenn man Lösungen
engen der Salze MgO,MoO$_3$ + 7HO und KO,MoO$_3$
eim Abdampfen auf dem Wasserbade oder Ver-
ɜwöhnlicher Temperatur, krystallisirt das Dop-
ɜ. Es bildet sehr kleine, lebhaft glasglänzende,
migen Drusen sich vereinigende Krystalle, die
ısser ziemlich langsam, leicht in heissem Wasser
Das Salz ist luftbeständig, verliert beim mässigen
Wasser und schmilzt bei schwacher Rothglüh-
r klaren, farblosen Flüssigkeit, welche beim Er-
ıer weissen Masse von krystallinischem Gefüge
as geschmolzene Salz löst sich bei Behandlung

ılsäuredoppelsalzen der Wassergehalt ein
die chromsaure Kali-Magnesia auch mit
stallisirt. Solche Doppelsalze mit 2 Aeq.
uch von der Schwefelsäure bekannt, indem
erbindungen, wie $KO,MnO,2SO_3 + 2HO$ und
IO, dargestellt hat *). Diese entstehen aber
cher Temperatur, sondern krystallisiren bei
ı Wassergehalt aus ihrer Lösung.

ßelege für die Analogie zwischen der Molyb-
ıäure und Schwefelsäure zu erhalten, ver-
ıen Doppelsalzen die Molybdänsäure theil-
vefelsäure oder Chromsäure zu substituiren,
olgenden Resultaten:

lagnesia-Doppelsalz gelang mir eine theil-
n der Molybdänsäure durch Schwefelsäure
rch Zusammenbringen von Lösungen äquiva-
on molybdänsaurer Magnesia und schwefel-
de Salze, ihrem Löslichkeitsverhältnisse ent-
ennt krystallisirten. Beim Vermischen der
olybdänsaurer Magnesia und schwefelsaurem
iwilliges Verdunsten oder Abdampfen bis zur
erhielt ich ein Salz in bestimmbaren, gleich-
:h grossen Krystallen, die schön ausgebildet
länsäure, Schwefelsäure, Magnesia und Ammon
Zusammensetzung derselben ist jedoch durch-
og jener der oben beschriebenen Doppelsalze,
ıt, nach den bisher erhaltenen analytischen
schliessen, eine ganz eigenthümliche zu sein.
ınten Krystalle sind dieselben, welche ich be-
rwähnte bei der Beschreibung der von mir be-
e der Gewinnung von molybdänsaurem Ammon
z. Krystalle von ganz derselben Form erhielt
ei dem analogen Versuche statt schwefelsaurem
ımsaures Ammon anwendete. Das Nähere über
ungen werde ich in einer späteren Abhandlung

er. v. Liebig u. Kopp f. 1856, p. 381 u. 397.

Um die Zusammensetzung der molybdänsauren Salze mit
ı modernen theoretischen Anschauungsweisen in Einklang
bringen, muss man das Aequivalentgewicht des Molybdäns
doppeln um sein Atomgewicht zu erhalten, und dieses also
= 92 setzen. Eine Hauptstütze dafür bietet bekanntlich
specifische Wärme dieses Metalls. Man begegnet in
ıster Zeit vielfach der Annahme, dass das Radical Mo =
echswerthig sei. Berücksichtigt man die, auf der Bildung
icher Doppelsalze beruhende Analogie zwischen der
'bdänsäure, Chromsäure und Schwefelsäure, so lässt sich
ər ersteren die Atomgruppe $Mo\Theta_2$ als Säureradical an-
ıen, welches dann, wenn Mo sechswerthig ist, zweiwerthig

Den einfachsauren Salzen der Molybdänsäure würde
ein dem Schwefelsäurehydrat analoges Hydrat der Molyb-
ıure zu Grunde liegen, nämlich:

$$\left.\begin{array}{c}\overset{''}{Mo}\Theta_2\\ HH\end{array}\right\}\Theta_2.$$

)ie neutralen Salze wären dann zu schreiben, wenn all-
ı M ein einwerthiges und M ein zweiwerthiges Metall
et:

$$\left.\begin{array}{c}\overset{''}{Mo}\Theta_2\\ \overset{'}{M}\overset{'}{M}\end{array}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{array}{c}\overset{''}{Mo}\Theta_2\\ \overset{''}{M}\end{array}\right\}\Theta_2$$

$$\left.\begin{array}{c}\overset{''}{Mo}\Theta_2\\ \overset{'}{K}\overset{'}{K}\end{array}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{array}{c}\overset{''}{Mo}\Theta_2\\ \overset{''}{Mg}\end{array}\right\}\Theta_2$$

e Doppelsalze:

$$\left.\begin{array}{c}\overset{''}{Mo}\Theta_2\\ \overset{'}{K}\overset{'}{K}\end{array}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{array}{c}\overset{''}{Mo}\Theta_2\\ \overset{''}{Mg}\end{array}\right\}\Theta_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{array}{c}2\overset{''}{Mo}\Theta_2\\ \overset{'}{K}\overset{'}{K}\\ \overset{''}{Mg}\end{array}\right\}\Theta_4.$$

es Doppelsalz, welches Molybdänsäure und Chrom-
thält, könnte dann die Formel erhalten:

$$\left.\begin{array}{c}\overset{''}{Mo}\Theta_2\\ \overset{''}{\Theta r}\Theta_2\\ \overset{'}{K}\overset{'}{K}\\ \overset{''}{Mg}\end{array}\right\}\Theta_4.$$

Von diesen würden sich dann die mehrfachsauren Salze
sogenannte Anhydridsalze ableiten.

Ich habe ein Kali-Natron-Doppelsalz beschrieben von
r Zusammensetzung $KO,2NaO,3MoO_3 + 14HO$. In Ueber-
istimmung mit dem oben Angeführten, müsste man dafür
Formel aufstellen:

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{M}o\Theta_2 \\ ,4\overset{'}{N}a\end{matrix}\right\}\Theta_6 \text{ und das Hydrat zu Grunde legen: } \left.\begin{matrix}3\overset{''}{M}o\Theta_2 \\ 6H\end{matrix}\right\}\Theta_6.$$

In diesem Falle sollten, was die Vertretung des Wasser-
ffs durch verschiedene Metalle anbelangt, mehrfache Com-
ationen möglich sein. Damit steht jedoch im Widerspruch
auffallende, bei dem betreffenden Salze bereits angege-
ie Erscheinung, dass, wenn man das Verhältniss von Kali
n Natron umkehrt, und auf 1 Aeq. Natron 2 Aeq. Kali
ımt, zwei verschiedene Salze entstehen, indem doch nur
der jenes Doppelsalz, welches auf 1 Aeq. Kali 2 Aeq. Na-
a enthält, entsteht, und nebenbei einfachmolybdänsaures
li gebildet wird.

Ich habe bei mehreren der mehrfachsauren Salze ange-
en, dass darin bei verschiedenen Temperaturen fester
undene Aequivalente Wasser zurückgehalten werden.
lche Rolle dieses Constitutionswasser darin spielt, muss
läufig dahingestellt bleiben.

Persoz hat in neuerer Zeit, unter Annahme eines anderen
mgewichts des Wolframs, für die Wolframsäure die Formel
$_2\Theta_5$ in Vorschlag gebracht. Die analoge Formel, gestützt
den so sehr ähnlichen Charakter der Wolframsäure und
ybdänsäure auch für letztere zu acceptiren, dürfte wohl,
Beachtung der deutlich erkennbaren Analogie dieser Säure
der Chromsäure und Schwefelsäure entschieden unzu-
ig erscheinen. Bei der grossen Aehnlichkeit beider Säuren,
ihre Verbindungsverhältnisse mit Basen anbelangt, wäre
her angezeigt, für die Wolframsäure dieselbe Formel, wie
die Molybdänsäure, nämlich $Wo\Theta_3$ anzunehmen. Ueber-
pt hat jene Schreibweise der Wolframsäure, wenn man
ihre Salze berücksichtigt an Einfachheit vor der anderen
iss nichts voraus.

Bibrompseudocumol, $C_9H_{10}Br_2$. Durch Behandeln der Mo-
)romverbindung mit 1 Aeq. Brom, Waschen der halbflüssi-
ı Masse mit Natronlauge und Krystallisiren aus Weingeist,
ält man zuerst ziemlich viel der Tribromverbindung, hier-
beim Verdunsten der Mutterlauge eine flüssige Ver-
dung, welche höchst wahrscheinlich das Bibrompseudo-
ıol ist.

---

2) Bildung des Silbersuperoxyds.

Wenn man nach Wöhler (Ann. d. Chem. u. Pharm. **146**,
ı schwach mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser durch
;e Bunsen'sche Elemente elektrolysirt und dabei als
iven Pol eine Silberplatte anwendet, so bedeckt sich
: sofort mit amorphem schwarzen Silbersuperoxyd. Es
:hr wahrscheinlich, dass diese Verbindung durch das am
anten Pol frei werdende Ozon entsteht, denn wenn an
: der Silberelektrode eine von Platin genommen wurde,
ıerkte man starken Ozongeruch. Dasselbe Verhalten
das Silber, wenn es als positive Elektrode für die Zer-
ıg von schwefelsaurem Natron dient. Ganz anders aber
petersaurem Kali; dann entsteht kein Superoxyd, son-
Silberoxyd, welches als hellbrauner Schlamm die Flüs-
t erfüllt.

n einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz belegt sich
lber mit weissem Ferrocyansilber und in einer Lösung
zeifach chromsaurem Kali mit röthlich schwarzem kry-
ischen Silberchromat, ganz frei von Superoxyd.

iese Beobachtungen gaben dem Vf. Anlass, das Ver-
noch anderer Metalle unter ähnlichen Umständen zu
und dabei stellten sich folgende Ergebnisse heraus
l. Chem. u. Pharm. **146**, 375).

ıllадium, als positive Elektrode zweier Bunsen'schen
te in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser, lief
, später wurde die Oberfläche schwarz. Höchst wahr-
ch PdO_2, denn es entwickelt mit Salzsäure Chlor, mit
ıre Kohlensäure.

i giebt sofort Superoxyd, *Thallium* schwarzes Oxyd.

nium (poröses) geht in Osmiumsäure über. Wenn

att der Säure Natronlauge angewendet wird, so
ösung eine gelbe Farbe an und auf dem negat
hlägt sich Metall nieder. Salpetersäure entfärbt
nter Freiwerden von Osmiumsäure.

Ruthenium als Pulver verhält sich in Natronla
ie orangegelbe Lösung wird durch Salpetersäu
efällt und es riecht nach Ruthensäure.

Osmium-Iridium unter Natronlauge mit de
latinpol in Verbindung, wird sogleich zersetzt.
elbe Lösung wird schwarz gefärbt, zum Bewe
ich Ruthensäure enthält. Wenn man den in
uge ungelöst bleibenden Theil des Osm-Irids
asser behandelt, entsteht eine grüne, beim Er
elbe Lösung und aus dieser fällt Salmiak
idiumdoppelsalz.

---

3) Das neutrale kohlensaure Ammoniumox

alt bis jetzt als in festem Zustande nicht darstell
t es aber E. Divers gelungen, dasselbe kry
halten (Phil. Mag. [4] 36, No. 241, p. 125).

Wenn man käufliches kohlensaures Ammoni
oniakflüssigkeit behandelt, so löst sich ein Th
derer hinterbleibt als Skelett in Gestalt ein
lbkrystallinischen Masse; diese ist das neutra
igerirt man es einige Tage in geschlossenem
r Ammoniakflüssigkeit und leitet unter äus
ühlung noch einmal Ammoniakgas ein, so lö
if. Setzt man nun mehr käufliches Sesquica
id erwärmt ein wenig, so löst sich letzteres
e klare Lösung wird beim Abkühlen mit ä
rystallisation angefüllt, welche durchsichtig i
erkennen, durch die ganze Flüssigkeit verth
ieselfluorkalium ähnlich. Durch Schütteln d
st sich die Krystallmasse zusammenhäufen.
e aus der Mutterlauge und presst sie aus, so g
e bei einiger Schnelligkeit in weichen Masse
nglänzender Krystalle, die sich sehr leicht in
etwa 70 Volumen Weingeist lösen, aber übe

r Luft sich zersetzen. Dabei verlieren sie ihren Glanz,
ckeln viel Ammoniak und werden anfangs feucht (indem
asser abgeben), bald aber, namentlich nochmals abge-
zerfallen sie zu weissem Pulver des sauren Carbonats.
n verschlossenen Gefässen werden sie feucht.

ıch durch Behandeln einer Lösung des Sesquicarbonats
moniakgas kann man unter Abkühlung das neutrale
h abscheiden lassen.

geschlossenen Rohr gelinde erhitzt, schmelzen die
und geben ein halbkrystallinisches feuchtes Subli-
geschmolzene Masse erstarrt allmählich zu Prismen.
ıfs der Analyse traf der Vf. besondere Vorkehrungen,
alz möglichst schnell abzupressen und den glänzen-
en in die Wägröhren zu schaffen. Die Ermittelung
niaks geschah durch Einfallenlassen in einen Ueber-
irter Schwefelsäure und Rücktitrirung mit Soda,
hlensäure durch Zersetzen mittelst Salzsäure und
Kohlensäure in einem Rohr mit Natronkalk.

alysen ergaben

lensäure .	37,43	38,44	39,84	38,15	39,15
noniak .	28,59	—	28,21	27,85	26,50

nel für $\dot{N}H_4\ddot{C} + \dot{H}$ oder $\mathrm{C}(NH_4)_2\mathrm{O}_3 . H_2\mathrm{O}$ verlangt

Kohlensäure	38,60
Ammoniak	29,82
Wasser	31,58

---

4) Bromsubstitute des Toluols.

ben **Cannizzaro's**, dass durch Einwirkung
Toluol kein von Benzylbromid freies Brom-
en sei, erklärt **Fittig** für unrichtig, da er in
dasselbe dargestellt habe (Ann. d. Chem. u.

r bei der Bereitung das Toluol gut kühl ge-
nd diese Vorsichtsmassregel scheint Can-
ıne gehalten zu haben. Ferner erstarrt das
berdestillirte Bromtoluol, auch ohne frac-
ion wiederholt unterworfen zu sein, voll-
ischung.

REGISTER

ÜBER DIE DREI BÄNDE DES JAHRGANGES

1868.

JOURNAL FÜR PRAKTISCHE CHEMIE.

BAND CIII—CV.

---

etten Ziffern bezeichnen den Band, die gewöhnlichen die Seite; das Zeichen :: bedeutet das Verhalten des angeführten Körpers zu . . . .

A.

s pectinata, über die Nadeln ders. (Rochleder) **105**, 123.
tit, eine Zuckerart von *Abies pectinata* (v. Dems.) **105**, 63.
umsalz, Stassfurter, über die schwefelsaure Magnesia dess. (Grüne-erg) **104**, 446.
rptionsspectra der Gallenfarbstoffe (Maly) **104**, 38.
aphten, Acetylonaphtalin (Berthelot) **105**, 18.
amid, Ammoniak und Harnstoff, Einwirkung des übermangansauren alis auf dies. (Wanklyn u. Gamgee) **104**, 318.
on, neue Derivate dess. (Simpson) **105**, 187.
osalicylhydrür (Perkin) **104**, 371.
ylonaphtalin s. Acenaphten.
aragdit und Garantin, über dies. (Hermann) **104**, 179.
lein, :: Kalihydrat (Claus) **103**, 51.
riaansz, A., Bestimmung der Phosphorsäure mit Wismuthnitrat, **05**, 320.
riani, A., Versuche mit käuflicher Rosolsäure, dem sogenannten urinkuchen, **105**, 313.
uivalent s. Atomgewicht.
culetin und Aesculin, über dies. (Rochleder) **104**, 388.
culus Hippocastanum s. Rosskastanie.
hynit, Untersuchungen über die Zusammensetzung dess. (Her-ann) **105**, 321.
ter, zur Kenntniss ders. (Girard u. Chapoteaut) **103**, 504; über e Erzeugnisse der langsamen Verbrennung dess. (Schönbein) **05**, 232.
erarten, salpetrig- und salpetersaure, Reactionen ders. (Chapman Smith) **104**, 349.
hylbenzoësäure (Fittig u. König) **104**, 51.
hylbenzol und Diäthylbenzol, über dies. (v. Dems.) **104**, 49.
hylbibenzylamin (Limpricht) **104**, 99.
hylenplatinchlorür (Birnbaum) **104**, 381.
hylharnstoff, geschwefelter (Hofmann) **104**, 80.
hylidenchlorid und Bernsteinsäure (Simpson) **103**, 59.
hylidenchlorür, über die Bernsteinsäure aus dems. (v. Dems.) **104**, 504.

ide der Tetraphosphorsäure (Gladstone) **105**, 290.
idobenzonitril (Beilstein u. Kuhlberg) **104**, 300.
moniak, : : Bleisulfat (Rodwell) **103**, 507; über die colorimetrische 'robe auf dass. (Bolley) **103**, 494; Aufsuchen dess. in thierischen 'lüssigkeiten und Verhalten dess. in einigen seiner Verbindungen 3rücke) **104**, 478; —, Harnstoff und Acetamid, Einwirkung des bermangansauren Kalis auf dies. (Wanklyn u. Gamgee) **104**, 18; arsensaures (Salkowski) **104**, 131; überjodsaures (Ramıelsberg) **103**, 286 u. **104**, 434.
moniumantimonfluorid (Marignac) **105**, 356.
monium-Mangancyanür (Eaton u. Fittig) **105**, 14.
moniumoxyd, krystallisirtes neutrales kohlensaures (Divers) 05, 478.
oibit, Nickelarsenglanz s. Gersdorffit.
yläther, salpetersaurer, : : Methyloxyd-Natron (Chapman und ;mith) **104**, 350; salpetrigsaurer, : : Methyloxyd-Natron (v. Dens.) 04, 349.
ylalkohol, Notiz über die Einwirkung von Zinnchlorid auf dens. Bauer u. Klein) **104**, 474.
ylamin, amylsulfocarbaminsaures (Hofmann) **104**, 81; : : alkalischem ibermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) **104**, 369.
ylisopropyl (Schorlemmer) **104**, 44.
yloxyd-Natron, : : salpetersaurem Methyloxyd (Chapman u. Smith) 104, 352.
ylsenföl (Hofmann) **104**, 82 u. **105**, 261.
alyse. Bestimmung der Alkalimetalle in ihren Verbindungen mit organischen Säuren (Kämmerer) **103**, 188; über eine jodometrische Bestimmung der Chromsäure (Zulkowsky) **103**, 351; zur Prüfung der Fr. Field'schen Methode der Chlor-, Brom- und Jodbestimmung (Siewert) **104**, 328; Bestimmung des Stickstoffs uud der Phosphorsäure in Düngemitteln (Baudrimont) **103**, 256; zur Elementaranalyse (Gintl) **105**, 59; ein Beitrag zur Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper (Calberla) **104**, 232; Werthbestimmung des Indigo (Leuchs) **105**, 107; quantitative Bestimmung des Jods im Harn und verschiedenen Flüssigkeiten (Struve) **105**, 424; Bestimmung des Kohlenstoffs in Graphitsorten (Gintl) **104**, 189; Kupfer, Fällung dess. durch unterphosphorige Säure (Gibbs) **103**, 393; Fällung dess. und des Nickels durch kohlensaure Alkalien (v. Dems.) **103**, 304; Bestimmung des Mangans als Pyrophosphat (v. Dem.) **103**, 395; Bestimmung der Phosphorsäure mit Wismuthnitrat (Adriaansz) **105**, 320; Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwässern (Chapman) **104**, 253; Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen (Otto u. v. Gruber) **104**, 58; Bestimmung des Schwefelgehalts im Roheisen (Gintl) **105**, 114; neue Methode der Bestimmung des Wismuths und über einige arsensaure Salze (Salkowski) **104**, 129; s. a. Maassanalyse; Chromometrie; Colorimetrie und Spectralanalyse.

B.

rnes, J. B., Verfälschung des weissen Präcipitats, **104**, 58.
ryt, arsensaurer (Salkowski) **104**, 139; überjodsaurer (Rammelsberg) **103**, 286 u. **104**, 435.
rytcölestin, Analyse dess. (Ullik) **104**, 190.
ryum-Doppelcyan-Verbindungen, die Darstellung ders. (Weselsky) **.03**, 506.
ryum-Mangancyanid und Mangancyanür (Eaton u. Fittig) **105**, 14.
.udrimont, A., über die Bestimmung der Phosphorsäure und des Stickstoffs in Düngemitteln, **103**, 256; über die Zusammensetzung les Guano von verschiedenen Fundorten, **103**, 505.
.uer, A. u. Klein, Notiz über die Einwirkung von Zinnchlorid auf Amylalkohol, **104**, 474.
.uer, A. u. Verson, zur Geschichte des Benylens, **104**, 94.
.umhauer, H., die Ursachen der Erstarrung übersättigter Salzlösungen, **104**, 449.
.ilstein, F. u. Kuhlberg, über isomere Di- und Trichlortoluole, **104**, 283; über substituirte Alkohole und Aldehyde, **105**, 168.
.ll, C. J., zur Kenntniss des Chlorbleis, **105**, 188.
.llamy, F., Bestimmung gewisser organischer Substanzen in Wässern, **105**, 127.
.llone vulgar., Untersuchung der Galle dess. (Otto) **104**, 503.
.nylen, zur Geschichte dess. (Bauer u. Verson) **104**, 94.
.nzoglykolsäure, Einwirkung von Wasserstoff auf dies. (Otto) **104**, 502.
.nzol, : : wasserfreier chloriger Säure (Carius) **103**, 55.
.nzol- und Toluol-Abkömmlinge (Otto) **105**, 49.
.nzoläther, essigsaurer, oder essigsaures Bittermandelöl (Beilstein u. Kuhlberg) **104**, 289.
.enzolderivate, über einige ders. (Lesimple) **103**, 364.
.enzolschweflige Säure (Otto) **105**, 49.
.enzonitril, nitrirtes (Beilstein u. Kuhlberg) **104**, 299.
.enzotrichlorid (v. Dens.) **104**, 295; nitrirtes (v. Dens.) **104**, 297.
.enzyläther, über einige neue Nitroderivate ders. (Grimaux) **103**, 381.
.enzylalkohol, die Amine dess. (Limpricht) **104**, 97.
.enzylamin (v. Dems.) **104**, 100.
Benzylchlorid, gechlortes (Beilstein u. Kuhlberg) **104**, 286.
Benzylhydrür, : : wasserfreier Essigsäure (Perkin) **104**, 254.
Benzyl-Salicyl-Abkömmlinge (v. Dems.) **104**, 375.
Benzylsalicylhydrür und *Benzylsalicylsäure* (v. Dems.) **104**, 375.
Benzylsenföl (Hofmann) **105**, 262.
Berlinit, Analyse dess. (Blomstrand) **105**, 337.
Bernhardtit, Tetradymit, Cosalit, Analysen ders. (Genth) **105**, 252.
Bernsteinsäure, Bildung ders. aus Chloräthyliden (Simpson) **104**, 236; — aus Aethylidenchlorür (v. Dems.) **104**, 504; — und Aethylidenchlorid (v. Dems.) **103**, 59.

ttger, sehr auffallendes Verhalten verschiedener Stoffe zu Schwefelwasserstoffgas, **103**, 308; Verwendung des Antimons an Stelle der Retortenkohle zu hydroelektrischen Zwecken, **103**, 311; sehr geeignete Flüssigkeit zum Verplatiniren von Kupfer, Messing, Neusilber u. dergl., **103**, 311; ein bewährtes Verfahren, Zinkbleche zur Annahme eines festhaftenden Oelfarbenanstrichs vorzubereiten, **103**, 312; Verwendung eines Decoct der Guillayrinde für physikalische Zwecke, **103**, 313; Anfertigung eines ungemein lockeren reinen Chromoxyds, **103**, 314; über den Einfluss, welchen gewisse Harze, wenn diese dem Rhodanquecksilber incorporirt werden, auf dessen Zersetzungsproducte ausüben, **103**, 314; auffallende Verschiedenheit in der Funkenbildung beim Abbrennen sogenannter Japanesischer Blitz- oder Sternähren, **103**, 315; leichte Gewinnungsweise eines chemisch reinen Sauerstoffgases, **103**, 316; Vereinfachung des von W. Wernicke erfundenen Verfahrens der Vergoldung des Glases, **103**, 413.

olley, Sitz der hygroskopischen Eigenschaft der Seide, **103**, 471; Zinnsalzverfälschung, **103**, 472; zur quantitativen Bestimmung unverseiften, neutralen Fettes in Seifen, **103**, 473; Notiz zur Kenntniss der Curcuma, **103**, 474; eine neue Farb-Drogue, **103**, 478; Braunstein von Romanèche, **103**, 478; über einige neue Eigenschaften des Paraffins und die Paraffinbäder, **103**, 479; entsteht aus der Gerbsäure des Sumachs Gallussäure und Pyro-Gallussäure oder nicht? **103**, 485; über den Vorschlag von J. Fuchs zur Bestimmung der NO_5 und NO_3 n natürlichen Gewässern, **103**, 489; über die colorimetrische Ammoniakprobe von Chapman, **103**, 494; eine in technischen Laboratorien verwendbare Bestimmungsmethode für Kali in alkalischen Lösungen, **103**, 495; über das angebliche Austrocknen der Luft in Räumen, die durch Centralluftheizungsapparate erwärmt werden und über das Maass des Luftwechsels in solchen Räumen, **103**, 496.

ulangerit, Tetrahedrit, Brochantit, Analysen ders. (Genth) **105**, 253.

asilienholz und Campecheholz, Spectralreactionen der Abkochungen ders. (Reynolds) **105**, 359.

aunstein von Romanèche (Bolley) **103**, 478; s. a. Mangansuperoxyd.

ochantit, Tetrahedrit und Boulangerit, Analysen ders. (Genth) **105**, 253.

om und Jod, Bestimmung ders. s. Chlor.

omtolan (Limpricht u. Schwanert) **105**, 54.

omtoluolverbindungen (Fittig) **105**, 479.

omtoluylen (Limpricht u. Schwanert) **105**, 52.

omzimmtsäuren, zwei isomere (Glaser) **103**, 182.

ucin, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) **104**, 369.

rücke, E., über das Aufsuchen von Ammoniak in thierischen Flüssigkeiten und über das Verhalten dess. in einigen seiner Verbindungen, **104**, 478.

nung stickstoffhaltiger Materien in dems.
s. a. Trinkwasser.
xit, 105, 319.
Beschaffenheit des Bluts nach einer Vergiftung
38; chemische Untersuchung des Wassers der
dorf im Algäu, 104, 360; neue Beobachtung
efelarsen in der Leiche einer mit arsenige
366.
hodium, 105, 350.
Enargit, Jamesonit und Tetraëdrit, 105, 5

C.

Rammelsberg) 104, 438.
e (Salkowski) 104, 164.
un und Thallium, Beiträge zur Isomerie ders.

verschieden gefärbter Lichtstrahlen auf d
äure durch die Pflanzen, 105, 61.
Genth) 105, 250.
trag zur Elementaranalyse stickstoffhaltige

Caton u. Fittig) 105, 14.
enholz, Spectralreactionen der Abkochunge
, 359.
es. durch Chlorzink (Fittig, Köbrich
enntniss dess. (Malin) 105, 396; — und Te
er unterchlorigen Säure auf dies. (Wheeler

g ders. durch Aetzkali (Hlasiwetz u. Gr

03, 265.
rs. (Wanklyn u. Schenk) 104, 320.
aus Ricinusöl (Schorlemmer) 105, 1
serfreie chlorige Säure, 103, 55.
albumins zu dems. (Schwarzenbach) 10
rmangansauren Kali (Wanklyn u. Cha
Amylum, dialytische Lösung ders. (Müll
aseïn und Legumin.
5, 370.
äure, über dies. (Löwe) 105, 75.
innter Schwefelsäure (v. Dems.) 105, 55
g und Zusammensetzung ders. (v. Dem

e der Viridinsäure, 103, 62.
(Henneberg) 104, 506.

'er, zur Kenntniss dess. (Wöhler) **104**, 185.
'eroxydulchlorür (v. Dems.) **104**, 186.
'etraria islandica s. Flechten.
'hamäleon s. übermangansaures Kali.
'hapman, E., Bestimmung der Salpetersäure in Trinkwässern, **104**, 253.
'hapman u. Smith, Reactionen der salpetrigsauren und salpetersauren Aetherarten, **104**, 349; s. a. Wanklyn.
'hathamit, Zusammensetzung dess. vom Andreasberg und über das Auffinden von Nickel und Kobalt in Erzen (v. Kobell) **104**, 310.
'hinagerbsäure, über dies. (Rembold) **103**, 217.
'hinaroth (v. Dems.) **103**, 217.
'hinin, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) **104**, 369; :: Zinksalz (Skey) **105**, 420; :: Platinsalz und Wolframsalz (v. Dems.) **105**, 421.
'hinon, gechlortes (Gräbe) **105**, 22.
'hinongruppe, über dies. (v. Dems.) **105**, 22.
'hlor, Brom, Jod, zur Prüfung der Fr. Field'schen Methode zur Bestimmung ders. (Siewert) **104**, 328.
'hloräthyliden, Bildung von Bernsteinsäure aus dems. (Simpson) **104**, 236.
'hlorammonium, KCl und NaCl, Löslichkeitsverhältnisse ders. (v. Hauer) **103**, 119.
'hloranil (Gräbe) **105**, 22; Bemerkungen über dass. (Erdmann) **105**, 22.
'hloranilin, Zersetzungsproduct dess. (Stenhouse) **104**, 378.
'hloranilsäure Erdmann's (Gräbe) **105**, 26.
'hlorbenzolschweflige Säure, :: Natriumamalgam (Lindow u. Otto) **105**, 423.
'hlorblei, zur Kenntniss dess. (Corter Bell) **105**, 188.
'hlorcyan, Einwirkung dess. auf Zinkäthyl (Gal) **103**, 187.
'hloressigäther, :: Kaliumeisencyanür (Loew) **105**, 192.
'hlorhydranil (Stenhouse) **104**, 379.
'hlorige Säure und Benzol (Carius) **103**, 55.
'hlorjodäthylen, Umwandlung dess. in Glykol (Simpson) **105**, 381.
Chlorkalium, Chlornatrium, NH_4Cl, Löslichkeitsverhältnisse ders. (von Hauer) **103**, 119.
Chlorkalk, Untersuchung dess. (Kolb) **104**, 246.
Chlornatrium, KCl und NH_4Cl, Löslichkeitsverhältnisse ders. (v. Hauer) **103**, 119.
Chlorochlorin oder Biliverdin, Darstellung dess. (Thudichum) **104**, 214; Verbindungen dess. (v. Dems.) **104**, 220.
Chlorverbindungen, organische, Umwandlungen ders. in Jodverbindungen (Lieben) **104**, 59.
Chlorzink-Ammoniak (Divers) **105**, 316.
Cholephäin s. Bilirubin.

pyrrhin (Maly) **104**, 29; Oxydationsprodu
4, 39.
meisensteine, Analyse ders. (Conet) **105**, 255
nometrie der Oberflächenfarben (Müller) **104**
noxyd, Darstellung eines lockeren reinen (Bö
nsäure, über eine jodometrische Bestimmung
5, 351.
orhamnin (Stein) **105**, 98.
rch, A. H., Zusammensetzung des Ostrolith
Cornwallits, **105**, 191.
denius, J., über Hexyl-Pseudoharnstoff, **103**
virosa, über das ätherische Oel und den gift
urzel dess. (v. Ankum) **105**, 151.
onin, :: alkalischem übermangansauren K
apman) **104**, 369.
nia rangiferina s. Flechten.
ke, F. W., neues Verfahren bei Mineralanaly
en, W. L., über die Einwirkung des Wass
traler Salzlösungen auf Rohrzucker, **103**, 4
Kalidüngung auf Zuckerrüben, **105**, 183.
s, A., Acroleïn, :: Kalihydrat, **103**, 51; zu
säure, **103**, 54; Reduction der Oxalsäure, **104**
et, über die Chromeisensteine, **105**, 255.
n, :: alkalischem übermangansauren Kali (W
n) **104**, 369.
imetrische Ammoniakprobe Chapman's,
, 494; s. a. Chromometrie.
bit, Vorkommen dess. im Wolfram (Phipso
bite, über die Zusammensetzung ders., sowie
Säuren von Tantal, Niobium und Ilmenium
rmann) **103**, 127.
inin, über dass. (Hesse) **105**, 417.
utin (Ritthausen) **103**, 234.
, :: Quecksilber (Skey) **105**, 420.
ution, chemische, und Krystallform, Zusamm
, 385.
allit, Analyse dess. (Church) **105**, 191.
insäure (Siewert) **104**, 126.
, Bernhardtit, Tetradymit, Analysen ders. (C
, H., über einige Palladium-Verbindungen,
in und dessen Homologen (Perkin) **104**, 37
na, zur Kenntniss ders. (Bolley) **103**, 474.
über die Bildung dess. (de Romilly) **103**,
her, Isomerie ders. (Gautier) **105**, 184.
hyl (Hofmann) **103**, 263.
nyl (v. Dems.) **103**, 264.

Cyanmetalle, gepaarte, zur Kenntniss der Verbindungen ders. mit Ammoniak (Gintl) 104, 85.
Cyanphenyl (Hofmann) 103, 259.
Cyansilber, :: Schwefelchlorür (Schneider) 104, 83.
Cyanwasserstoffsäure, über eine neue Basis, welche sich aus ders. gewinnen lässt (Gautier) 105, 62.
Cyanwasserstoff-Aldehyd (Simpson u. Gautier) 103, 61.
Cymen (Berthelot) 105, 15.

D.

Dammarharzlösung, :: Rhodanquecksilber (Böttger) 103, 315.
Dana, Zusammenhang zwischen Krystallform und chemischer Constitution, 103, 385.
Daubrée, über die Meteoriten, 105, 6.
Dekacrylsäure (Siewert) 104, 121.
Delafontaine, M., molybdänsaure Salze und Fluoxymolybdate, 104, 423.
Diäthylbenzol und Aethylbenzol, über dies. (Fittig u. König) 104, 49.
Diäthylharnstoff, geschwefelter (Hofmann) 104, 75 u. 80.
Diäthyliden, sulfocarbaminsaures (Mulder) 103, 179.
Diäthylsulfocarbamid (Hofmann) 104, 78; — oder der geschwefelte Diäthylharnstoff (v. Dems.) 104, 80.
Diäthyltoluen, über eine Synthese dess. (Lippmann u. Longuinine) 104, 224.
Diallyliden, sulfocarbaminsaures (Mulder) 103, 181.
Dialyse. — Dialytische Lösung von Caseïn und Amylum (Müller) 103, 49.
Diamylamin und Triamylamin (Silva) 103, 255.
Diamyliden, sulfocarbaminsaures (Mulder) 103, 180.
Diamylsulfocarbamid (Hofmann) 104, 82.
Diazotoluolsulfotoluolhydrür (Otto u. v. Gruber) 104, 102.
Dibromgallussäure (Grimaux) 104, 228.
Dibutyrylphloroglucin (Grabowski) 103, 227.
Dichloranilin (Lesimple) 103, 369.
Dichlorhydrin des 4atomigen Terpen-Alkohols (Wheeler) 105, 47.
Di- und Trichlortoluole, über isomere (Beilstein u. Kuhlberg) 104, 283.
Diisopropyl (Schorlemmer) 104, 43.
Diphenyltartramid, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) 104, 369.
Divanadylmonochlorid (Roscoe) 104, 433.
Divers, E., Chlorzink-Ammoniak, 105, 316; krystallisirtes neutrales kohlensaures Ammoniumoxyd, 105, 478.
Dobell, H., Einwirkung der Pankreas auf Fette und Stärkemehl, 104, 443.
Drechsel, E., Reduction der Kohlensäure zu Oxalsäure, 105, 312.

F.

achingen'sche Mineralquelle, Untersuchung ders. (Fresenius) **103**, 425.
arben und *Farbstoffe.* Natürliche Anilinfarbstoffe (Ziegler) **103**, 63; Catechu- und Catechugerbsäure (Löwe) **105**, 75; Chinaroth (Rembold) **103**, 217; eine neue Farbdrogue (Bolley) **103**, 478; Filixroth (Malin) **103**, 222; über die Gallenfarbstoffe (Maly) **103**, 254 u. **104**, 28; (Thudichum) **104**, 193; zur Kenntniss der Gallen- und Harnpigmente (Jaffe) **104**, 401; Hatchettsbraun (Reindel) **103**, 166; Ratanhiaroth (Grabowski) **103**, 220; Farbstoffe der Rhamnusbeeren (Stein) **105**, 97; das Rothholz aus den Fabriken des Vereins für chemische Industrie in Mainz (Fresenius) **103**, 86; Spectralreactionen einiger Farbstofflösungen (Rothholz-, Campecheholz-, Brasilienholz-Abkochungen) (Reynolds) **105**, 360.
arine, Analyse ders. (Landolt) **103**, 34.
ett, zur quantitativen Bestimmung dess. in Seifen (Bolley) **103**, 473.
ettalkohole, Darstellung ders. aus ihren Anfangsgliedern (Linnemann) **104**, 51.
ilixgerbsäure (Malin) **103**, 221.
ilixroth (v. Dems.) **103**, 222.
ilixsäure (Grabowski) **103**, 224.
iltriren, Anwendung von Sand und Glas zu dems. bei quantitativen Analysen (Gibbs) **103**, 395.
ischgalle, zur Kenntniss ders. (Otto) **104**, 503.
ittig, R., Pseudocumol, **105**, 476; Bromsubstitute des Toluols, **105**, 479; s. a. Eaton.
ittig, R. u. König, Aethyl- und Diäthylbenzol, **104**, 49.
ittig, Köbrich u. Zilke, Zersetzung des Camphers durch Chlorzink, **105**, 41.
lammenspectra kohlenstoffhaltiger Gase (Lielegg) **103**, 507; — der Bessemerflamme (Watts) **104**, 420.
lechten, *(Cetraria islandica, Cladonia rangiferina* und *Evernia jubata)* Anwendung ders. zur Darstellung von Traubenzucker und Weingeist (Stenberg) **104**, 441.
leischer, das Thionessal, **104**, 46.
luoren, ein neuer krystallisirbarer Kohlenwasserstoff (Berthelot) **105**, 17.
luorescenzanalyse und über eine fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze (Goppelsröder) **104**, 10.
luorit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 304.
luormanganige Säure (Nicklès) **105**, 9.
luoxymolybdate und molybdänsaure Salze (Delafontaine) **104**, 423.
orbes, D., Mineralanalysen, Gold und Polytelfit, **104**, 61.
ormeln, typische und empirische, in der Mineralogie (v. Kobell) **103**, 159.
oster s. Matthiessen.

E., Verbrennung von Wasserstoff und
k, 105, 189.
E. u. Amstrong, Analyse der Trin
R., das Akazga, 104, 41.
lsior, einige Bestandtheile ders. (Gint
R., das Rothholz aus den Fabriken d
ustrie in Mainz, 103, 86; chemische
le zu Niederseltern, 103, 321; die
103, 425.
I., Mittheilungen über Kohlenwasserst

G.

wirkung des Chlorcyans auf Zinkäthyl,
fe (Maly) 103, 254 u. 104, 28; (Thud
sspectra ders. (Maly) 104, 38.
e und Harnpigmente, Beitrag zur Kenn

Bildung von Ellagsäure aus ders. (Löw
rs. (Grimaux) 104, 227; — und P
ure des Sumachs? (Bolley) 103, 485.
., Einwirkung salpetrigsaurer Salze
Wanklyn.
Achtaragdit, ein eigenthümliches Ge

tion ders. durch Metalle (Graham) 10
Verbindungen des Siliciums, 104, 60.
., über eine neue Basis, welche sich
darstellen lässt, 105, 62; Isomerie d
Nitrile der Fettsäurereihe, 105, 413; s.
uff, ein dem Aethylen entsprechender

alkalischem übermangansauren Kali (W
369.
., Analyse einer Anzahl nordamerik

s *Aspidium filix mas* (Luck) 103, 22
(Rembold) 103, 229; aus der
05, 385; des Sumachs, entsteht aus
(Bolley) 103, 485.
inige (Rembold) 103, 217; —, Gluc
Beziehungen ders. (Hlasiwetz) 105,
Amoibit, Nickelarsenglanz), Analyse

Beiträge zur analytischen Chemie, 103

Gichtstaub der Eisenhohöfen, über den Salz- und Jodgehalt ders. (Leuchs) 104, 186.

Gintl, W. Fr., Beiträge zur Kenntniss der Verbindungen gepaarter Cyanmetalle mit Ammoniak, 104, 85; zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts der Graphitsorten, 104, 189; einige Bestandtheile von *Fraxinus excelsior*, 104, 491; zur Elementaranalyse, 105, 59; Bestimmung des Schwefelgehalts im Roheisen, 105, 114.

Girard u. Chapoteaut, zur Kenntniss der Aether, 103, 504.

Gladstone, die Amide der Pyrophosphorsäure, 104, 347; — der Tetraphosphorsäure, 105, 290.

Glas, über eine Vereinfachung des von Herrn W. Wernicke erfundenen Verfahrens der Vergoldung dess. (Böttger) 103, 413.

Glaser, C., über Derivate der Zimmtsäure, 103, 182.

Glucoside, Gerbsäuren, Phlobaphene und Harze, über die Beziehungen derselben (Hlasiwetz) 105, 360.

Glutaminsäure, das Zersetzungsproduct der Glutaminsäure durch salpetrige Säure (Ritthausen) 103, 239.

Glykogen (Bizio) 103, 319.

Glykokoll aus Harnsäure (Strecker) 104, 506.

Glykol aus Chlorjodäthylen (Simpson) 105, 384.

Glyoxylsäure, Constitution ders. (Perkin u. Duppa) 104, 406.

Gmelinit = Ledererit (Marsh) 105, 56.

Gold, Analyse dess. vom Clogau-Quarzgang No. 2 in Wales (Forbes) 104, 61.

Goppelsröder, Fr., fluorescirende Substanz aus dem Kubaholze und über Fluorescenzanalyse, 104, 10; Beschwerung der Seide, 105, 11; über das in Basel verkäufliche Arrow-Root, 105, 121; Giftig gefärbter Oblaten, 105, 121; Analyse des gepressten Torfs aus der Schweiz, 105, 120; Gehalt einer gypsreichen Quelle auf dem Gute Dürrenberg, 105, 120; Analyse des Melopsit, 105, 126.

Grabowski, A., Ratanhiagerbsäure, 103, 219; Filixsäure, 103, 224; Gerbsäure der Eichenrinde, 105, 385; s. a. Hlasiwetz.

Gräbe, Chinongruppe, 105, 22.

Graham, Th., Verschlucken der Gase durch Metalle, 105, 293.

Grammatit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 103, 303.

Granatgerbsäure (Rembold) 103, 230.

Granatwurzelrinde, Gerbsäure aus ders. (v. Dems.) 103, 229.

Granit, Zersetzung dess. durch Wasser (Haushofer) 103, 121.

Graphitsorten, zur Bestimmung des Kohlenstoffgehalts in dens. (Gintl) 104, 189.

Grimaux, E., einige neue Nitroderivate der Benzyläther, 103, 381; Bromderivate der Gallussäure, 104, 227.

Gruber, v. s. Otto.

Grüneberg, H., über die schwefelsaure Magnesia des Stassfurter Abraumsalzes (Kieserit), 104, 446.

Guanidin, zur Kenntniss dess. (Hofmann) 105, 242.

ısammensetzung dess. von verschiedenen
ı t) **108**, 505.
de, Verwendung des Decocts ders. für ph
er) **108**, 313.
;, J. W., zur Kenntniss des Thalliums, 10
ıes Steinkohlenleuchtgases, **105**, 363.

H.

lkalische Reaction dess. (Kenngott) 10
ıtimmung des Jods in dems. und quantitat
verschiedenen Flüssigkeiten (Struve)
stoff, chemische Untersuchungen über die
l.
ente und Gallenpigmente, ein Beitrag
104, 401,
;, :: Mangansuperoxyd in der Wärme (W
ischem übermangansauren Kali (Wank
9.
zur Darstellung dess. (Williams) **104**,
:ss. (Kolbe) **105**, 313; :: übermangansa
. Chapman) **104**, 369; —, Ammoniak u
; des übermangansauren Kalis auf die
ee) **104**, 318.
r Mineralwasser, Analyse dess. (Muspra
er den Einfluss ders. auf das Zersetzungspro
lbers (Böttger) **108**, 314; —, Phlobaphen
de, über die Beziehungen ders. (Hlasiwe
raun, über dass. und über ein Trinatrium
lel) **108**, 166.
K. Ritter v., Löslichkeitsverhältnisse isom
:mische, **108**, 114.
fer, K., Thomsonit von der Seisser Alpe
des Granits durch Wasser, **108**, 121.
l, C., über das Triamidophenol, **104**, 354.
ure, Wirkung der Chlor- und Jodwasserst
iessen u. Foster) **105**, 278.
erg, W., Darstellung der Cellulose, **104**, 50
n, R., Zusammensetzung der Columbite, so
der Säuren von Tantal, Niobium und Ilm
:hungen über die Tantalite, **108**, 416; Achta
:igenthümliches Gestein, **104**, 179; Untersu
ensetzung des Aeschynits, **105**, 321; Zusa
:inits von der Küste Coromandel, **105**, 332.
n, C., Kalium-Cadmiumeisencyanür, **104**, 5
., Conchinin, **105**, 417.

Hessit und Petzit, Analysen ders. (Genth) **105**, 248.
Hexachlorchinhydron (Gräbe) **105**, 25.
Hexyl-Pseudoharnstoff (Chydenius) **103**, 63.
Hinterberger, F. s. Hlasiwetz.
Hiortdahl, Th., Einfachschwefelkobalt, **103**, 318; Verbindungen des Goldes mit Silber von Kongsberg, **105**, 256.
Hippursäure, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) **104**, 369.
Hlasiwetz, H., Hydrokaffeesäure und Hydrocumarsäure, **103**, 41; Beziehungen der Gerbsäuren, Glucoside, Phlobaphene und Harze, **105**, 360.
Hlasiwetz, H. u. Grabowski, Zersetzung der Camphersäure durch Aetzkali, **105**, 400.
Hlasiwetz, H. u. Hinterberger, Zersetzung des Terpentinöls bei der Glühhitze, **103**, 316.
Hofmann, A. W., zur Kenntniss des Methylaldehyds, **103**, 246; eine neue Reihe von Isomeren der Nitrile, **103**, 257; Menaphtoxylsäure und deren Verbindungen, **104**, 65; Menaphtylamin, **104**, 487; Isomerien in der Reihe der Schwefelcyanwasserstoffsäure-Aether, **104**, 75; über die dem Senföl entsprechenden Isomeren des Schwefelcyanwasserstoffäther, **105**, 257; Zusammensetzung des Wasserstoffhypersulfids, **104**, 250; zur Kenntniss des Guanidins, **105**, 242.
Holmesit, über die alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 291.
Hornfisch s. *Bellone vulg.*
How, ein neues Mineral, Silicoborocalcit, **104**, 445.
Hydraesculin (Rochleder) **104**, 389.
β-Hydrochinonbisulfosäure (Gräbe) **105**, 29.
Hydrochloranilsäure (v. Dems.) **105**, 26.
Hydrocumarsäure und Hydrokaffeesäure (Hlasiwetz) **103**, 41.
Hydrokaffeesäure und Hydrocumarsäure (v. Dems.) **103**, 41.
Hydrophoronyl- oder Oxycamphinsäure (Wheeler) **105**, 47.
Hydrüre, :: wasserfreier Essigsäure (Perkin) **104**, 254.
Hyperit, Ichthyosaurusreste und Sphärosiderit, Analysen ders. (Lindström) **105**, 318.

J.

Jaffe, M., ein Beitrag zur Kenntniss der Gallen- und Harnpigmente, **104**, 401.
Jamesonit, Tetrahedrit und Enargit, Analysen ders. (Burton) **105**, 58.
Japanesische Blitz- oder Sternähren, über eine auffallende Verschiedenheit in der Funkenbildung ders. beim Abbrennen (Böttger) **103**, 315.
Ichthyosaurusreste, Hyperit und Sphärosiderit, Analysen ders. (Lindström) **105**, 318.
Igelström, Analyse von Epiphanit, Eisennickelsulfuret und Gersdorffit, **104**, 463.

Kalkthongranat, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 297.
Kenngott, A., alkalische Reaction einiger Minerale, **103**, 289.
Ketone aus $C_nH_{2n+1}Br$ (Linnemann) **103**, 186.
Kieselfluorcäsium (Preis) **103**, 410.
Kieselfluorkalium, Studien über dass. (Stolba) **103**, 396; :: Salmiak beim Erhitzen (v. Dems.) **103**, 404; :: Magnesia beim Kochen (v. Dems.) **103**, 406; :: kohlensaurer Kalkerde beim Kochen (v. Dems.) **103**, 408.
Kieselsäure, neue krystallisirte Modification ders. (vom Rath) **104**, 459.
Kieserit, über die schwefelsaure Magnesia des Stassfurter Abraumsalzes (Grüneberg) **104**, 446.
Kirrolith, Attakolith, Augelith, Berlinit, Trolleit, Svanbergit, Westanit, Näsumit, Analysen ders. (Blomstrand) **105**, 337.
Klein, E. s. Bauer.
Knochenkohle, über die bei der Zuckerraffinirung angewandte (Wallace) **105**, 314.
Knowlton, W. J., Kyrtolith, ein neues Mineral, **103**, 445.
Kobalt und Nickel, Auffindung ders. in Erzen und den Chathamit vom Andreasberg am Harz (v. Kobell) **104**, 310.
Kobaltamine, einige ders. (Mills) **105**, 344.
Kobaltchlorür, :: Wasser und die Farbenveränderungen der Kobaltoxydulverbindungen in der Wärme (Bersch) **103**, 252.
Kobaltoxydul, :: Metalloxyden (v. Dems.) **104**, 61.
Kobaltoxydulverbindungen, Farbenveränderungen ders. in der Wärme, Kobaltchlorür, :: Wasser (v. Dems.) **103**, 252.
Kobaltsalze, Reagens für dies. (Tyro) **104**, 57.
Kobell, F. v., typische und empirische Formeln der Mineralogie, **103**, 159; Auffinden von Nickel und Kobalt in Erzen und über einen Chathamit vom Andreasberg am Harz, **104**, 310; krystallisirter Spessartin von Aschaffenburg und über eine dichte Varietät von Pfitsch, **105**, 195; Almandin aus Nord-Columbien, **105**, 197.
Köbrich, A. s. Fittig.
König, J. s. Fittig.
Kohlensäuerling zu Biloves bei Nachod in Böhmen, Analyse dess. (Müller) **104**, 508.
Kohlensäure, Zersetzung ders. durch die Pflanzen unter dem Einfluss verschieden gefärbter Lichtstrahlen (Cailletet) **105**, 61; Reduction ders. zu Oxalsäure (Drechsel) **105**, 312.
Kohlenstoff, Bestimmung dess. in Graphitsorten (Gintl) **104**, 189.
Kohlenwasserstoff, ein neuer dem Aethylen entsprechender (Geibel u. Ruff) **104**, 507.
Kohlenwasserstoffe der Reihe Θ_nH_{n+2} (Schorlemmer) **104**, 43; der Reihe Θ_nH_{2n+2} (v. Dems.) **105**, 280; aus dem Steinkohlentheer (Berthelot) **105**, 15; Mittheilungen über dies. (Fritzsche) **105**, 129; Bildung ders. in der Hitze (Berthelot) **105**, 305.
Kolb, J., Untersuchung des Chlorkalks, **104**, 246.

Leuchs, G., Salz- und Jodgehalt des Gichtstaubs der Eisenhohöfen **104**, 186; Werthbestimmung des Indigos, **105**, 107.
Leuchtgas s. Steinkohlenleuchtgas.
Leucit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 299.
Leuteokobaltchlorid, Einwirkung des Wassers auf dass. (Mills) **105**, 345.
Lieben, Ad., Umwandlung organischer Chlorverbindungen in Jodverbindungen, **104**, 59; Synthese der Alkohole mittelst gechlorten Aethers, **105**, 125.
Lielegg, A., Flammenspectra kohlenstoffhaltiger Gase, **103**, 507.
Limpricht, die Amine des Benzylalkohols, **104**, 97.
Limpricht u. Schwanert, Toluylalkohol und seine Abkömmlinge, **105**, 52.
Lindow, F. u. Otto, Xylolschweflige Säure und Benzolderivate, : : Chlor, Kalihydrat, Wasserstoff u. s. w., **105**, 421.
Lindström, G., Analysen von Spitzbergischen Gesteinen, Hyperit, Sphärosiderit, Ichthyosaurusreste, **105**, 318.
Linnemann, E., Ketone aus $\Theta_nH_{2n+1}Br$, **103**, 186; Darstellung der Fettalkohole aus ihren Anfangsgliedern, **104**, 51.
Lionet, A. s. Luynes, de.
Lippmann u. Longuinine, Synthese des Diäthyltoluen, **104**, 224.
Lithionit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 302.
Löslichkeit des Kieselfluorkaliums in Salzlösungen (Stolba) **103**, 398.
Löslichkeitsverhältnisse isomorpher Salze und ihrer Gemische (v. Hauer) **103**, 114.
Loew, O., Kaliumeisencyanür und Chloressigäther, Einwirkung dieser auf einander, **105**, 192.
Löwe, J., Bildung von Ellagsäure aus Gallussäure, **103**, 461; Darstellung der Catechusäure und deren Zusammensetzung, **105**, 32; Catechu und Catechugerbsäure, **105**, 75.
Longuinine s. Lippmann.
Luck, Gerbsäuren aus *Aspidium filix mas*, **103**, 223.
Ludwig, E., Vorkommen des Trimethylamin im Weine, **103**, 46; s. Vry, de.
Luft, über das Austrocknen ders. in Räumen, die durch Centralluftheizungsapparate erwärmt werden und über das Maass des Luftwechsels in solchen Räumen (Bolley) **103**, 496.
Lupinen, gelbe und blaue, die Proteïnsubstanz daraus (Ritthausen) **103**, 79; — und Mandeln, Zersetzungsproducte des Legumins und der Proteïnkörper aus dens. (v. Dems.) **103**, 233.
Luteolin (Hlasiwetz) **105**, 372.
Luynes, V. de, Verbindungen des Orcins, **105**, 311.
Luynes, V. de u. Lionet, die Methyl-, Aethyl- und Amylderivate des Orcins, **103**, 447.

Menaphtoxylsäure, über dies. und deren Verbindungen (Hofmann) **104**, 65; Aethyläther ders. (v. Dems.) **104**, 74; Anhydrid ders. (v. Dems.) **104**, 74.
Menaphtylamin (v. Dems.) **104**, 487.
Mercurialin, ein neues Alkaloid (Reichardt) **104**, 301; Salze dess. (v. Dems.) **104**, 304.
Mercurialinchlorid (v. Dems.) **104**, 307.
Metalle, Verschlucken von Gasen durch dies. (Graham) **105**, 293.
Metapectinsäure, vorläufige Notiz über dies. aus Zuckerrüben (Scheibler) **103**, 458.
Meteoreisen von Mexiko, Analyse dess. (Smith) **105**, 8.
Meteorit von Pultusk, Analyse dess. (Werther) **105**, 1; (Wawnikiewicz) **105**, 5.
Meteoriten (Daubrée) **105**, 6.
Methenyldiphenyldiamin (Hofmann) **103**, 261.
Methyläthylharnstoff, geschwefelter (v. Dems.) **104**, 80.
Methyläthylsulfocarbamid oder geschwefelter Methyläthylharnstoff (v. Dems.) **104**, 80.
Methylaldehyd, zur Kenntniss dess. (v. Dems.) **103**, 246.
Methylallyl, Synthese dess. (Würtz) **104**, 244.
Methylnormeconin (Matthiessen u. Foster) **105**, 278.
Methylnornarcotin (v. Dens.) **105**, 280
Methylnoropiansäure (v. Dens.) **105**, 277.
Methyloxyd, salpetersaures, : : Amyloxyd-Natron (Chapman u. Smith) **104**, 352.
Methyloxyd-Natron, : : salpetrigsaurem Amyläther (v. Dens.) **104**, 349; : : salpetersaurem Amyläther (v. Dens.) **104**, 350.
Methylsalicylhydrür, : : wasserfreier Essigsäure (Perkin) **104**, 254.
Methylsenföl (Hofmann) **104**, 81 u. **105**, 261.
Methylstrychninjodür, : : alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) **104**, 369.
Methyluntergallussäure (Matthiessen u. Foster) **105**, 278.
Mills, E., Kobaltamine, **105**, 344.
Mimotanniretin und Mimotannihydroretin (Löwe) **105**, 94.
Mineralanalysen, neues Verfahren bei dens. (Clarke) **105**, 246; Achtaragdit und Garantin (Hermann) **104**, 179; Aeschynit (v. Dems.) **105**, 321; Allait (Genth) **105**, 249; Almandin aus Nord-Columbien (v. Kobell) **105**, 197; Attakolith (Blomstrand) **105**, 339; Augelith (v. Dems.) **105**, 339; Berlinit (v. Dems.) **105**, 338; Bernhardtit (Genth) **105**, 252; Boulangerit (v. Dems.) **105**, 253; Brochantit (v. Dems.) **105**, 253; Calaverit (v. Dems.) **105**, 250; Chathamit (v. Kobell) **104**, 315; Chromeisensteine (Clouet) **105**, 255; Zusammensetzung der Columbite (Hermann) **103**, 127; Cornwallit (Church) **105**, 191; Cosalit (Genth) **105**, 251; Enargit, Jamesonit und Tetrahydrit (Burton) **105**, 58; Epiphanit, Eisennickelsulfuret und Gersdorffit (Amoibit, Nickelarsenglanz) (Igelström)

, 463; Gold vom Clogau-Quarzgang No. 2 in Wal
ı Mawddach-Fluss bei Gwynfynydd und Polytelit (
rbes) 104, 61; Hessit (Genth) 105, 248; E
öm) 105, 318: Ichthyosaurusreste (v. Dems.) 105
omstrand) 105, 339; Laxmannit (Nordenskj
ererit = Gmelinit (Marsh) 105, 56; Melonit (Ge
opsit (Goppelsröder) 105, 126; Montanit (Ge
mnit (Blomstrand) 105, 341; Nullabergart (Ek
olith (Church) 104, 58; Petzit (Genth) 105, 24
wämme aus dem Apatitsandstein der russischen I
stytschef u. Marggraf) 105, 63; gediegen Sil
; (Hiortdahl) 105, 256; Spessartin, krystallisirter
; und eine dichte Varietät von Pfitsch (v. Kob
irosiderit (Lindström) 105, 318; Sussexit (Br
ibergit (Blomstrand) 105, 340; Sylvin von Ka
:) 103, 250; Tantalit von Kimito (Hermann) 103
tter) 105, 317; Tetradymit (Genth) 105, 25
Dems.) 105, 253; Thomsonit von der Seisser Alpe
, 305; Trolleit (Blomstrand) 105, 338; Tscl
ın) 105, 332; Turgit, die natürlichen Eisenoxyd
ı) 103, 383; Westanit (Blomstrand) 105, 3
nth) 105, 248; Willemit (Mixter) 105, 317; W
128.
le, alkalische Reaction einiger — (Kenngott) 10
lien, neue; Kyrtolith (Knowlton) 103, 445;
w) 104, 445; Tridymit (vom Rath) 104, 460; Su
319; Laxmannit (Nordenskjöld) 105, 333; ne
ıralien, Berlinit, Trolleit, Angelith, Attakolith,
tanit (Blomstrand) 105, 337.
lwasser, Analysen ders. Mineralquelle zu Niederse
ı) 103, 321; Mineralquelle zu Fachingen (v. Den
ralwasser von Harrogate (Muspratt) 103, 446;
berdorf im Algäu (Buchner) 104, 360; Kohl
res bei Nachod in Böhmen (Müller) 104, 506; gyp
em Gute Dürenberg bei Langenbrück (Goppelsrö
r, W. G., Willemit und Tephroit, 105, 317.
änsaure Salze und Fluoxymolybdate (Delafo
(Ullik) 105, 433.
ine, über die aus den Aldehyden sich bildende
194.
omgallussäure (Grimaux) 104, 227.
omoxybenzylbisulfür (Otto u. v. Gruber) 104,
omoxyphenylbisulfür (Otto) 105, 50.
omphenylpropionsäure (Glaser) 103, 165.
omzimmtsäure, α und β (v. Dems.) 103, 183 u. 1
tyrylphloroglucin (Grabowski) 103, 227.

Monochlorbioxychinonsulfosäure (Gräbe) **105**, 30.
Monochlortoluol (Beilstein u. Kuhlberg) **104**, 296.
Mononitrochlorbenzol, ein Isomer dess. (Lesimple) **103**, 365.
Mononitrotetrachlorbenzol (v. Dems.) **103**, 375.
Montanit, Analyse dess. (Genth) **105**, 251.
Morin, Fluorescenz dess. (Goppelsröder) **104**, 12.
Morphin, : : alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) **104**, 369; : : Zink-, Zinn-, Quecksilber- und Platinsalzen (Skey) **105**, 420.
Müller, A., dialytische Lösung von Caseïn-Amylum, **103**, 49; Chromometrie der Oberflächenfarben, **104**, 1.
Müller, G., Analyse des Kohlensäuerlings zu Biloves bei Nachod in Böhmen, **104**, 508.
Mulder, E., Sulfocarbaminsäure und einige ihrer Salze, **103**, 178.
Muscovit, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 302.
Musculus Hydrate der Zinnsäure, **104**, 229.
Muspratt, S., Analyse eines Mineralwassers von Harrogate, **103**, 446.

N.

Näsumit, Westanit, Kirrolith, Svanbergit, Attakolith, Augelith, Berlinit Trolleit, Analysen ders. (Blomstrand) **105**, 337.
Naphtalidin, : : alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) **104**, 369.
Naphtalinhydrür (Berthelot) **105**, 16.
Narcotin, : : alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) **104**, 369; Wirkung von Chlor- und Jodwasserstoffsäure auf dass. (Matthiessen u. Foster) **105**, 279; : : Quecksilber (Skey) **105**, 420; — und seine Zersetzungsproducte, chemische Constitution ders. (Matthiessen u. Foster) **105**, 277.
Natriumantimonfluorid (Marignac) **105**, 356.
Natrium-Mangancyanid und Mangancyanür (Eaton u. Fittig) **105**, 14.
Natrolith, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 290.
Natron, arsensaures (Salkowski) **104**, 129.
Nephelin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 300.
Neuhof, E., einige Derivate des Parachlorbenzylalkohols, **105**, 173.
Neurin, Synthese dess. (Würtz) **105**, 407; Identität des künstlichen und natürlichen (v. Dems.) **105**, 409.
Nickel und Kobalt, über das Auffinden ders. in Erzen und über einen Chathamit vom Andreasberg am Harz (v. Kobell) **104**, 310.
Nicklès, J., Manganverbindungen, **105**, 9.
Nicotin, : : alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) **104**, 369; : : Zinksalz, : : Zinn-Quecksilber (Skey) **105**, 420; : : Eisenrhodanid und Platinsalz (v. Dems.) **105**, 421.
Niederselters, chemische Untersuchung der Mineralquelle zu — (Fresenius) **103**, 321.

rignac) **104**, 428.
stellung ders. und Zusammensetzun
niobfluorids und das Atomgewich
3, 131 u. 145.
ung des Atomgewichts dess. (v. I
etallisches (Marignac) **104**, 426.
ng ders. in Nitrite durch Conferven
Schönbein) **105**, 208.
von Isomeren ders. (Hofmann)
e (Gautier) **105**, 413.
(Beilstein u. Kuhlberg) **104**,
(Lesimple) **103**, 368.
rür (Grimaux) **103**, 382.
Kenntniss dess. (Tilberg) **105**, 25
) **105**, 191.
id (Otto u. v. Gruber) **104**, 102.
orür (v. Dens.) **104**, 102.
eischer) **104**, 47.
ge Säure (Otto u. v. Gruber) **104**,
A. E., Laxmannit, ein neues Mineral
edens (Ekman) **105**, 300.

O.

Giftigkeit ders. (Goppelsröder)
Zinkblech zur Annahme eines fest
tger) **103**, 312.
ung der Chlor- und Jodwassersto
u. Foster) **105**, 277.
, Untersuchungen über Isomerie, 10
, Aethyl- und Amylderivate dess.
17; Verbindungen dess. (de Luyn
e Reaction dess. (Kenngott) 10
loid als Product der Alkoholgährun
msetzung dess. (Church) **104**, 58.
sulfobenzid, **104**, 127; Wassersto
; Untersuchung der Fischgalle, 1
nol-Abkömmlige, **105**, 49; s. a. Li
uber, Bestimmung des Schwefe
58; toluolschweflige Säure, **104**,
ion ders. (Claus) **104**, 500; Bil
ohlensäure (Drechsel) **105**, 312.
rbamid (Maly) **105**, 183.
namin (v. Dems.) **105**, 182.
lallylharnstoff = Oxalylthiosinn

Oxalylthiosinnamin, Einwirkung von Baryumsuperoxyd auf dass. (Maly) **104**, 417; Einwirkung von Silbernitrat auf dass. (v. Dems.) **104**, 418.
Oxalyltolylthiosinnamin (v. Dems.) **105**, 183.
Oxanilsäure, zur Kenntniss ders. (Claus) **103**, 54
Oxycamphin- oder Hydrophoronylsäure (Wheeler) **105**, 47.
Oxycampher (v. Dems.) **105**, 48 u. 310.
Oxyphenylbisulfür (Otto) **105**, 49.
Ozon, Nachweis dess. in atmosphärischer Luft (Andrews) **104**, 55; Verhalten einiger organischer Materien (Malz, Caseïn, Leim etc.) zu dems. (Schönbein) **105**, 230.

P.

Palladiumcyanür, ammoniakalisches (Croft) **104**, 64.
Palladium-Verbindungen (v. Dems.) **104**, 64.
Palmer, W. J., Salpeterbildung im Nordwesten Ostindiens, **105**, 297.
Pankreas, Einwirkung dess. auf Fette und Stärkemehl (Dobell) **104**, 443.
Pankreatin (v. Dems.) **104**, 445.
Papaverin, : : alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) **104**, 369.
Parabrombenzoësäure (Fittig u. König) **104**, 49.
Para-Chloralphatoluylsäure (Neuhof) **105**, 174; Amid ders. (v. Dems.) **105**, 177.
Parachlor-Benzaldehyd (Beilstein u. Kuhlberg) **104**, 292.
Para-Chlorbenzoë-Aldehyd (v. Dems. **105**, 179.
Parachlorbenzoësäure (v. Dens.) **104**, 293.
Para-Chlorbenzoë-Sulfaldehyd (v. Dens.) **105**, 180.
Para-Chlorbenzyl, essigsaures (Neuhof) **105**, 173.
Para-Chlorbenzylalkohol (Beilstein u. Kuhlberg) **105**, 172; einige Derivate dess. (Neuhof) **105**, 173.
Para-Dichlorbenzoësäure (Beilstein u. Kuhlberg) **104**, 285.
Para-Dichlorbenzylalkohol (v. Dens.) **105**, 178.
Para-Dinitrobenzylalkohol (v. Dens.) **105**, 179.
Paraffin, einige neue Eigenschaften dess. und die Paraffinbäder (Bolley) **103**, 479.
Para-Nitrobenzyl, essigsaures (Beilstein u. Kuhlberg) **105**, 169.
Para-Nitrobenzylalkohol (v. Dens.) **105**, 169.
Pectinkörper, Notiz über dies. (Rochleder) **103**, 242.
Pedler, A., isomere Valeriansäuren, **104**, 382.
Pennin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 291.
Perkin, W., Verhalten der wasserfreien Essigsäure zu einigen Hydrüren, **104**, 454; Cumarin und dessen Homologen, **104**, 371; zwei Benzylsalicylabkömmlinge, Benzylsalicylhydrür und Benzylsalicylsäure, **104**, 375.
Perkin u. Duppa, Constitution der Glyoxylsäure, **104**, 406.

Polytelit (Weissgültigerz, Silberfahlerz), Analyse dess. (Forbes) 104, 62.
Pool, Bereitung explosiver Gemenge, 104, 319.
Präcipitat, Verfälschung des weissen — (Barnes) 104, 58.
Preis, K., Kieselfluorcäsium, 103, 410.
Pseudocumol (Fittig) 105, 476.
Pteritannsäure und Tannaspidsäure (Luck) 103, 223.
Purpureokobaltchlorid, Einwirkung des Wassers auf dass. (Mills) 105, 346.
Pyrophosphamidsäure (Gladstone) 104, 347.
Pyrophosphorsäure, die Amide ders. (v. Dems.) 104, 347.
Pyrophosphodiamidsäure (v. Dems.) 104, 348.
Pyrophosphotriamidsäure (v. Dems.) 104, 348.

Q.

Quercetin (Hlasiwetz) 105, 367.

R.

Rammelsberg, Zusammensetzung der überjodsauren Salze, 103, 278 u. 104, 434.
Ratanhagerbsäure (Grabowski) 103, 219.
Ratanhiaroth (v. Dems.) 103, 220.
Rath, G. vom, eine neue krystallisirte Modification der Kieselsäure, 104, 459.
Reboul, E., Polymere des Valerylen, 104, 242.
Reichardt, E., Mercurialin, 104, 301.
Reindel, Fr., Hatchettsbraun und über das Trinatriumkaliumferrocyanür, 103, 166.
Rembold, O., einige Gerbsäuren, 103, 217; Gerbsäure aus der Granatwurzelrinde, 103, 229; Bestandtheile der Tormentillwurzel, 389.
Reynolds, Spectralreactionen einiger Farbstofflösungen, 105, 358.
Rhamnetin (Stein) 105, 99.
Rhamnin (v. Dems.) 105, 102.
Rhamninferment (v. Dems.) 105, 102.
Rhamningerbstoff (v. Dems.) 105, 101.
Rhamningummi (v. Dems.) 105, 102.
Rhamnus-Beeren, Farbstoffe ders. (v. Dems.) 105, 97.
Rhodium (Bunsen) 105, 350.
Richters, E., Feuerbeständigkeit der Thone, 104, 191.
Ritthausen, H., Pflanzencaseïn oder Legumin, 103, 65, 193 u. 273; Legumin aus verschiedenen Hülsenfrüchten, 103, 193; Gehalt des Legumins an Phosphorsäure, 103, 209; Zersetzungsproducte des Legumins und des Proteïnkörpers aus Lupinen und Mandeln beim

Sauerstoff, thätiger, Vorkommen dess. in organischen Materien (Schönbein) 105, 198.

Sauerstoffgas, leichte Gewinnungsweise eines chemisch reinen (Böttger) 103, 316.

Saussuri, alkalische Reaction dess. (Kenngott) 103, 294.

Scheibler, C., vorläufige Notiz über die Metapectinsäure aus Zuckerrüben, 103, 458.

Schellack, :: Rhodanquecksilber (Böttger) 103, 314.

Schelter, L., schwefligsaure Alkali-Uranoxydverb., 104, 56.

Schenk s. Wanklyn.

Schiff, H., aus den Aldehyden sich bildende Monamine, 105, 184.

Schneider, R., Cyansilber :: Schwefelchlorür, 104, 83.

Schönbein, C. F., Vorkommen des thätigen Sauerstoffs in organischen Materien, 105, 198; Umwandlung der Nitrate in Nitrite durch Conferven und andere organische Gebilde, 105, 208; einige chemische Eigenschaften der Pflanzensamen, 105, 214; empfindlichstes Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd, 105, 218; Malzauszug und Blutkörperchen, :: dem in den Camphenen, fetten Oelen u. s. w. enthaltenen beweglichen Sauerstoff, 105, 223; Aldehyde, :: gewöhnlichem Sauerstoff, 105, 226; einige organische Materien, :: Ozon, 105, 230; Erzeugnisse der langsamen Verbrennung des Aethers, 105, 232; eigenthümliche Bildungsweise der Ameisensäure, 105, 240; einige Angaben über das Wasserstoffsuperoxyd, 105, 241.

Schorlemmer, C., Kohlenwasserstoffe der Reihe C_nH_{n+2}, 104, 43; — der Reihe Θ_nH_{2n+2}, 105, 280; Caproylalkohol aus Ricinusöl, 105, 186.

Schunck, E., krystallisirte Fettsäure und oxalursaures Ammoniak im Urin, 103, 60.

Schwämme, versteinerte, chemische Zusammensetzung ders. aus dem Apatitsandstein der russischen Kreideformation (Kostytschef u. Marggraf) 105, 63.

Schwanert s. Limpricht.

Schwarzenbach, Verhältniss des Albumins zum Caseïn, 103, 57.

Schwefel, Bestimmung dess. in organischen Substanzen (Otto u. v. Gruber) 104, 58; Bestimmung dess. im Roheisen (Gintl) 105, 114.

Schwefelarsen, Bildung dess. in der Leiche eines mit arseniger Säure Vergifteten (Buchner) 104, 366.

Schwefelchlorür, :: Cyansilber (Schneider) 104, 83.

Schwefelcyanäthyl, :: Wasserstoff in *conditione nascendi* (Hofmann) 105, 268; :: Wasser und Chlorwasserstoffsäure (v. Dems.) 105, 272; :: Schwefelsäure (v. Dems.) 105, 274.

Schwefelcyanwasserstoffäther, die dem Senföl entsprechenden Isomeren ders. (v. Dems.) 105, 257; Isomerien in der Reihe ders. (v. Dems.) 104, 75.

Schwefelcyanwasserstoffsäure, :: Wasserstoff in *conditione nascendi* (v. Dems.) 105, 271.

Steinkohlentheer, Kohlenwasserstoffe aus dems. (Berthelot) **105**, 15.
Steinsalz, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 350.
Stenberg, S., Anwendung der Flechten zur Darstellung von Traubenzucker und Weingeist, **104**, 441.
Stenhouse, Einwirkung der Salpetersäure auf Pikraminsäure, **104**, 256; Zersetzungsproducte des Chloranilins, **104**, 378.
Stickstoff und Phosphorsäure, Bestimmung ders. in Düngemitteln (Baudrimont) **103**, 256.
Stolba, F., Studien über das Kieselfluorkalium, **103**, 396; Schwefel :: schwefelsaurem Eisenoxydul, **104**, 467.
Strecker, A., Glykokoll aus Harnsäure, **104**, 506.
Strontian, arsensaurer (Salkowski) **104**, 148; überjodsaurer (Rammelsberg) **104**, 435.
Struve, H., quantitative Bestimmung des Jods in verschiedenen Flüssigkeiten, speciell im Harn, **105**, 424.
Strychnin, :: alkalischem übermangansauren Kali (Wanklyn u. Chapman) **104**, 369; :: Zink- und Quecksilbersalz (Skey) **105**, 420; :: Platinrhodanid (v. Dems.) **105**, 421.
Styrolen (Berthelot) **105**, 15.
Sulfobenzolamid, :: Kalihydrat (Lindow u. Otto) **105**, 423.
Sulfobenzolchlorür (Otto) **105**, 50.
Sulfocarbaminsäure und einige ihrer Salze (Mulder) **103**, 178.
Sulfocarbaminsaures Aceton und Ammon (v. Dems.) **103**, 179.
Sulfocarbonylallyloxamid (Maly) **104**, 420.
Sulfochlorbenzolbromür (Otto) **105**, 51.
Sulfochlorbenzolsäure (v. Dems.) **105**, 51.
Sulfodichlorbenzolsäure (Lesimple) **103**, 371; Salze ders. (v. Dems.) **103**, 372.
Sumach, entsteht aus der Gerbsäure dess. Gallussäure und Pyrogallussäure oder nicht? (Bolley) **103**, 485.
Superoxyde verschiedener Metalle, elektrolytische Bildung ders. (Wöhler) **105**, 477.
Sussexit, ein neues Mineral (Brush) **105**, 319.
Svanbergit, Kirrolith, Attakolith, Augelith, Berlinit, Trolleit, Westanit und Näsumit, Analyse ders. (Blomstrand) **105**, 337.
Synpoorit (Hiortdahl) **103**, 319.
Sylvin von Kalusz in Galizien (Tschermak) **103**, 250.
Syrupe und Rohrzucker, Analysen ders. (Landolt) **103**, 1.

T.

Talk von Natice Island in Nordamerika, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 291.
Tannaspidsäure und Pteritannsäure (Luck) **103**, 223.
Tantal und Niobium (Marignac) **104**, 426.
Tantalit von Kimito, Zusammensetzung dess. (Hermann) **103**, 424.

Toluylenäther (Limpricht u. Schwanert) **105**, 55.
Toluylenalkohol und seine Abkömmlinge (v. Dens.) **105**, 52.
Tolylsenföl (Hofmann) **105**, 262.
Torf, Zusammensetzung des gepressten (Goppelsröder) **105**, 120.
Tormentillgerbstoff (Rembold) **105**, 391.
Tormentillroth (v. Dems.) **105**, 390.
Tormentillwurzel, Bestandtheile ders. (v. Dems.) **105**, 389.
Traubenzucker und Weingeist, Darstellung ders. aus Flechten (Stenberg) **104**, 441.
Triamidophenol (Heintzel) **104**, 354.
Triamylamin und Diamylamin (Silva) **103**, 255.
Tribenzylamin (Limpricht) **104**, 98.
Trichlorchinon (Gräbe) **105**, 25; —, Trichlorbromchinon und Trichlorbromhydrochinon (Stenhouse) **104**, 380.
Trichlordracylsäure (Beilstein u. Kuhlberg) **104**, 291.
Trichlorhydrochinon (Gräbe) **105**, 25.
Trichlorhydrochinonsulfosäure (v. Dems.) **105**, 30.
Tri- und Dichlortoluole, isomere (Beilstein u. Kuhlberg) **104**, 283.
Trimethylamin, Vorkommen dess. im Weine (Ludwig) **103**, 46.
Trinatriumkaliumferrocyanür und Hatchettsbraun (Reindel) **103**, 166.
Tridymit, neues Mineral (vom Rath) **104**, 460.
Trinkwasser, Bestimmung organischer Substanzen in dens. (Bellamy) **105**, 127; Bestimmung der Salpetersäure in dens. (Chapman) **104**, 253; Analyse ders. (Frankland u. Armstrong) **104**, 321; Bemerkungen gegen Frankland und Armstrong's Methode der Bestimmung des Kohlenstoffs und Stickstoffs in dens. (Wanklyn, Chapman u. Smith) **104**, 326.
Trolleit, Berlinit, Augelith, Attakolith, Kirrolith, Svanbergit, Westanit, Analysen ders. (Blomstrand) **105**, 337.
Tschermak, G., Sylvin von Kalusz, **103**, 250.
Tschewkinit von der Küste Coromandel (Hermann) **105**, 332.
Turgit (Rodman) **103**, 383.
Turmalin, alkalische Reaction dess. (Kenngott) **103**, 300.
Tyro, Reagens für Kobaltsalze, **104**, 57.

U.

Ueberjodsaure Salze, Zusammensetzung ders. (Rammelsberg) **103**, 276 u. **104**, 434.
Uebermangansaures Kali, Darstellung dess. (Städeler) **103**, 107; : Harnstoff, Ammoniak und Acetamid (Wanklyn u. Gamgee) **104**, 315; alkalisches — —, : : stickstoffhaltigen organischen Substanzen (Wanklyn u. Chapman) **104**, 369.
Ullik, Fr., einige Verbindungen der Wolframsäure, **103**, 147; Salze der Molybdänsäure, **105**, 433; Barytcölestin, **104**, 190.

W.

Wärmeeffect des Rothholzes verglichen mit dem des lufttrockenen Buchenholzes (Fresenius) **103**, 89.

Wässer s. Mineralwässer und Trinkwässer.

Wallace, V., über die bei der Zuckerraffinirung angewendete Knochenkohle, **105**, 314.

Wanklyn, Bestimmung stickstoffhaltiger Materien im Brunnenwasser, **103**, 58.

Wanklyn u. Chapman, alkalisches übermangansaures Kali, : : stickstoffhaltigen organischen Substanzen, **104**, 369.

Wanklyn, Chapman u. Smith, Bemerkungen gegen die Frankland u. Armstrong'sche Analyse der Trinkwässer, **104**, 326.

Wanklyn u. Gamgee, Einwirkung des übermangansauren Kalis auf Harnstoff, Ammoniak und Acetamid, **104**, 318.

Wanklyn u. Schenk, Synthese der Capronsäure, **104**, 320.

Warington, R. jun., absorbirende Kraft des Eisenoxyds und der Thonerde in Bodenarten, **104**, 316.

Watts, Spectrum der Bessemer-Flamme, **104**, 420.

Wasser s. Mineralwasser u. Trinkwasser.

Wasserstoff, eine allgemeine Methode um organischen Verbindungen dens. zu entziehen und zuzuführen (Berthelot) **104**, 103; — und Kohlenstoff, Verbrennung ders. unter hohem Druck (Frankland) **103**, 189.

Wasserstoffhypersulfid, Zusammensetzung dess. (Hofmann) **104**, 250.

Wasserstoffsuperoxyd, katalysirt durch Conferven und andere organische Gebilde (Schönbein) **105**, 208; empfindlichstes Reagens auf dass. (v. Dems.) **105**, 218; einige Angaben über dass. (v. Dems.) **105**, 241.

Wawnikiewicz, Analyse des Meteorits von Pultusk, **105**, 5.

Weingeist und Traubenzucker, Darstellung ders. aus Flechten (Stenberg) **104**, 441.

Weissgültigerz, Silberfahlerz s. Polytelit.

Werther, G., Analyse des Meteorits von Pultusk, **105**, 1.

Weselsky, Darstellung der Baryum-Doppelcyan-Verbindungen, **103**, 506.

Westanit, Kirrolith, Svanbergit, Attakolith, Augelith, Berlinit, Trolleit und Näsumit, Analyse ders. (Blomstrand) **105**, 337.

Wetherill, Ch., Versuche mit Itacolumit, **103**, 377.

Wheeler, H. C. G., Mangansuperoxyd, : : Harnsäure in der Wärme, **103**, 383; unterchlorige Säure, : : Campher und Terpentinöl, **105**, 46 u. 309.

Whitneyit, Analyse dess. (Genth) **105**, 248.

Willemit und Tephroit, Analyse ders. (Mixter) **105**, 317.

Williams, J., zur Darstellung des Harnstoffs, **104**, 255.

Wilsonit, Analyse dess. (Root) **105**, 128.

1 einige

; Bildu

) **103**, 1
14; Synt
1 natürli

e (Jon

hlor, K

Gal) 1
farbens

esse, a

04, 17
) **103**,

rs. (S
e n) 1,
Chr

1

